

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ

**ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ
ЗАТВЕРДЕВАНИЕ
ДВОЙНЫХ ЭВТЕКТИК ВИСМУТА,
ОЛОВА И ИНДИЯ**

МИНСК
БГУ
2018

УДК 669.018.42

*Печатается по решению
Редакционно-издательского совета
Белорусского государственного университета*

Рецензенты:

доктор физико-математических наук *Ю. В. Василевич*;
доктор физико-математических наук *В. А. Кукареко*

Шепелевич, В. Г.

Высокоскоростное затвердевание двойных эвтектик висмута, олова и индия [Электронный ресурс] / В. Г. Шепелевич. – Минск : БГУ, 2018. ISBN 978-985-566-516-9.

Представлены результаты исследования структуры, физических свойств и стабильности быстрозатвердевших эвтектических сплавов систем «висмут – олово», «висмут – индий» и «олово – индий», а также сплавов, близких по составу к эвтектическим. Рассмотрены закономерности формирования фазового состава и зеренной структуры в фольгах, полученных при высокоскоростном охлаждении. Проведены результаты исследования термической стабильности структуры, физических свойств быстрозатвердевших сплавов.

УДК 669.018.42

ISBN 978-985-566-516-9

© Шепелевич В. Г., 2018
© БГУ, 2018

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
----------------	---

Глава 1 ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЕ

1.1. Методы сверхбыстрой закалки из расплава	7
1.2. Охлаждение жидкости при СБЗР	9
1.3. Установка для получения быстрозатвердевших фольг	12

Глава 2 СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ «ВИСМУТ – ОЛОВО»

2.1. Диаграмма состояния «висмут – олово».....	13
2.2. Образование эвтектики «висмут – олово» при высокоскоростном охлаждении.....	14
2.3. Зеренная структура быстрозатвердевших фольг эвтектики «висмут – олово»	21

Глава 3 НЕСТАБИЛЬНОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ ЭВТЕКТИКИ $\text{Bi} - 57 \text{ ат. \% Sn}$

3.1. Нестабильность твердых растворов.....	27
3.2. Изменение микроструктуры быстрозатвердевших фольг эвтектики «висмут – олово»	29
3.3. Изменение зеренной и субзеренной структуры фольг эвтектики $\text{Bi} - 57 \text{ ат. \% Sn}$ при старении	31
3.4. Физические свойства быстрозатвердевших фольг сплава $\text{Bi} - 57 \text{ ат. \% Sn}$	33

Глава 4
ВЛИЯНИЕ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ Bi – Sn

4.1. Микроструктура быстрозатвердевших сплавов Bi – Sn – Ag	39
4.2. Структура быстрозатвердевших сплавов «висмут – олово», дополнительно легированных индием	45
4.3. Микроструктура и микротвердость быстрозатвердевшего сплава Bi – 52 ат. % Sn, дополнительно легированного свинцом	49
4.4. Влияние легирования сурьмой на микроструктуру, микротвердость и стабильность быстрозатвердевшего сплава Bi – 60 ат. % Sn	55

Глава 5
МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА
БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Bi – In

5.1. Микроструктура и микротвердость быстрозатвердевшего эвтектического сплава In – 56 ат.% Bi.....	65
5.2. Микроструктура и старение быстрозатвердевшего эвтектического сплава In – 21 ат. % Bi.....	71

Глава 6
МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА
БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ
СИСТЕМЫ In – Sn

6.1. Фазовый состав быстрозатвердевших фольг сплавов системы «индий – олово»	80
6.2. Структура и микротвердость быстрозатвердевшей эвтектики системы «индий – олово», легированной висмутом и сурьмой	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	96

ВВЕДЕНИЕ

Легкоплавкие сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности: металлургии, машиностроении, энергетике, электротехнике, электронике, медицине, пищевой и военной промышленности и т. д. Возрастают потребности в новых легкоплавких сплавах. Предъявляются другие требования к их техническим характеристикам и технологическим параметрам, что вызывает необходимость разработки сплавов с новым химическим составом и способов их получения.

Некоторые компоненты, входящие в состав легкоплавких сплавов, оказывают негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека. Например, отрицательное влияние свинца на здоровье вызвано значительной токсичностью и способностью накапливаться в организме человека. Накопление свинца в организме влияет на ряд систем (кровеносную, нервную, репродуктивную и др.), что особенно опасно для детей младшего возраста. В организме человека свинец накапливается во внутренних органах (печень, почки, мозг, зубы, кости и др.). Основная часть свинца (40–70 %) попадает через продукты питания, при употреблении питьевой воды, дыхании загрязненным воздухом, курении. В продукты питания свинец поступает из почвы, воды, воздуха, кормов для животных и птиц. Высокий уровень свинца содержится в консервах в жестяных банках, корнеплодах, выращенных в промышленных районах и вдоль автомобильных дорог.

В ряде стран появились требования по ограничению использования легкоплавких сплавов, содержащих опасные компоненты (свинец, кадмий и др.), усилению контроля за использованием таких материалов и их утилизацией. Согласно директиве Совета Европы по экологической безопасности 2002/95/EC RoHS и 2002/96/EC(WEEE) об отходах электрического и электронного оборудования в Европе введены ограничения на содержание вредных веществ. Например, эта директива запрещает применение свинца в электронной промышленности с 2006 г. Разработчики директивы исходили из того, что основными потребителями свинца являются военная и автомобильная отрасли, а потребности электронной промышленности, связанные с использованием легкоплавких свинцовых припоев, незначительны. Однако быстрое ее развитие привело к стремительному росту отходов, особенно бытовых изделий, что способствовало обострению ситуации, вызванной вредом, наносимым свинцом.

Возникла проблема, связанная с разработкой бессвинцовых припоев и переходом на бессвинцовую пайку.

Разработка новых припоев обусловлена заменой свинца другими компонентами. В качестве металлов – заменителей свинца используются висмут, цинк, индий, серебро и др. Однако их стоимость значительно больше стоимости свинца, что означает подорожание разрабатываемых бессвинцовых припоев, поэтому при изготовлении бессвинцовых припоев целесообразно использовать энерго- и ресурсосберегающие технологии, к которым относится и высокоскоростное затвердевание, когда скорость охлаждения жидкости достигает значения 10^5 К/с и выше [1–5] и создается структура в сплавах, которая не может быть получена традиционными технологиями обработки материалов.

В различных лабораториях мира интенсивно ведутся исследования влияния сверхвысоких скоростей охлаждения расплавов на структуру жидкой фазы, кристаллическую и электронную структуру металлов, полупроводников, химические соединения, а также связанных с ними различных физических свойств (электрические, тепловые, магнитные, механические и др.). Исследуются процессы протекания фазовых превращений, образования дефектов и стабильность полученных материалов. Важным является расширение спектра материалов, получаемых высокоскоростным затвердеванием. В последние десятилетия начали проводиться исследования легкоплавких сплавов, что подтверждается работами Е. М. Савицкого и др. [7], А. Флория и др. [8], М. Камалы [9], Ф. Вейсса [10]. Выявилось, что структура быстрозатвердевших олова, свинца, висмута, индия и цинка отличается от структуры массивных образцов того же состава, полученных при малых и средних скоростях охлаждения, а также имеет свои особенности по сравнению со структурой быстрозатвердевших металлов с более высокой температурой плавления. Высокоскоростное затвердевание позволяет получать припои в виде фольг толщиной несколько десятков микрон, которые могут быть использованы при пайке изделий с зазором менее 100 мкм [2], что приводит к экономии припоя. Быстрозатвердевшие припои, имеющие аморфную или микрокристаллическую структуру, повышают качество пайки [11].

Основой изготовления многих легкоплавких припоев являются эвтектические сплавы легкоплавких металлов. Активно ведутся исследования эвтектических сплавов и сплавов, близких по составу к эвтектикам. В связи с этим изучение структуры, физических свойств и стабильности быстрозатвердевших эвтектических сплавов и сплавов, близких по составу к ним, имеет научное и практическое значение и вносит существенный вклад в развитие научного направления по созданию материалов с высокоскоростным затвердеванием.

Глава 1

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЕ

1.1. Методы сверхбыстрой закалки из расплава

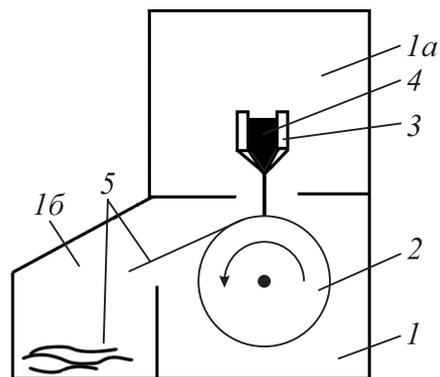
Метод сверхбыстрой закалки из расплава (СБЗР) (сплэт-закалку) разработал П. Дювец совместно со своими аспирантами в 1959–1960 гг. [12]. Одновременно и независимо от него способ быстрого охлаждения капли расплава при расплющивании между двумя полированными кристаллизаторами применили И. В. Салли и И. С. Мирошниченко [1, 5]. Эти работы проявили огромный интерес к быстроохлажденным металлическим системам. Основным интерес вызывало получение и исследование аморфных металлических материалов. Вскоре выяснилось, что микро- и нанокристаллические материалы, получаемые методами СБЗР, имеют почти не уступающие аморфным металлам характеристики и, кроме того, обладают большей термической стабильностью. Возрос интерес и к быстроохлажденным сплавам с невысокой температурой плавления. К таким сплавам относятся алюминиевые, так как их свойства достаточно сильно зависят от скорости и истории охлаждения и хорошо модифицируются отжигом, наклепом и другими воздействиями. Основной идеей методов СБЗР является достижение более высокой скорости охлаждения тонкого слоя расплава за счет процесса теплопроводности [2, 5, 13]. При быстром охлаждении необходимо учитывать конечную скорость распространения тепла, ограниченную его теплопроводностью. Поэтому необходимо, чтобы хотя бы одно пространственное измерение получаемых методами СБЗР твердых металлов было малым, например, фольги, порошки, проволоки и ленты. Формы быстрозатвердевших металлов ограничивают их технологическое применение [2]. Главным условием реализации СБЗР фольг, лент является образование тонкого слоя жидкой фазы, находящегося в хорошем тепловом контакте с теплоприемником.

Методы с односторонним охлаждением сводятся к инжектированию капель (или струи) расплава на полированную, хорошо отводящую тепло подложку. При реализации этой группы методов расплав перед соприкосновением с подложкой разгоняют различными механическими способами.

Одностороннее охлаждение используется в методе получения длинных тонких волокон (литьем в желоб края быстро вращающегося диска), при получении лент (литьем на вогнутую поверхность металлической чаши), при получении узких лент толщиной 30–100 мкм (литьем расплава из тонкой щели на внутреннюю или внешнюю поверхность быстро вращающегося цилиндра). Сейчас в промышленности применяются все эти методы, но преимущественно – спиннингование (литье на внешнюю поверхность вращающегося цилиндра), например, при производстве металлических стекол [2]. Метод спиннингования является наиболее производительным, его легко автоматизировать. Схема данного метода представлена на рис. 1.

В камере, в которой создан вакуум или находится инертный газ, расположен вращающийся цилиндр с внешней отполированной поверхностью. В верхней части камеры находится устройство нагрева, в котором плавится металл. Расплавленный металл падает на поверхность цилиндра и затвердевает в виде фольги, которая попадает в сборник или наматывается в рулон.

Рис. 1. Схема установки получения фольг методом спиннингования:
 1, 1а, 1б – камера;
 2 – вращающийся цилиндр;
 3 – устройство нагрева металла;
 4 – расплавленный металл;
 5 – фольга



Для получения быстрозатвердевших фольг, нитей и лент применяется также метод экстракции, схема которого представлена на рис. 2.

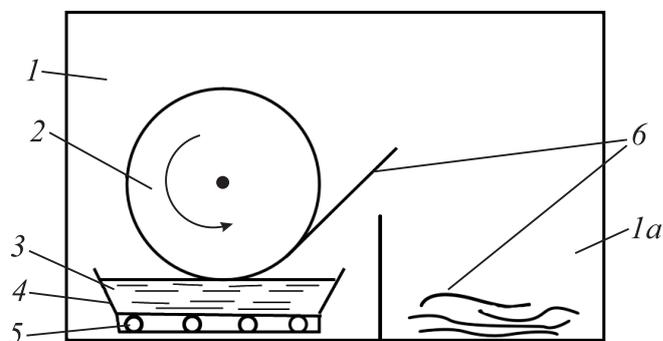


Рис. 2. Схема установки получения фольг методом экстракции:
 1, 1а – камера;
 2 – вращающийся диск;
 3 – расплавленный металл;
 4 – контейнер;
 5 – нагреватель;
 6 – фольга (нить)

Двустороннее охлаждение при литье можно производить методами ковки или прокатки расплава. Первый из них очень удобен в эксперименте, так как позволяет в широких пределах изменять параметры охлаждения расплава путем варьирования скоростей схлопывания, материалов пластин и их температур. В то же время его нельзя использовать в промышленности из-за малости объема одновременно обрабатываемого сплава. В промышленности в этом отношении более перспективен метод прокатки расплава между двумя охлаждаемыми барабанами, позволяющий получать однородную по сечению широкую непрерывную ленту равномерной толщины от 5 до 200 мкм [2, 4, 10] (рис. 3).

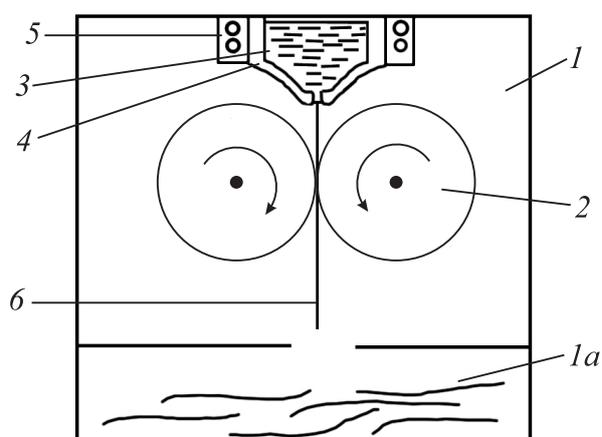


Рис. 3. Схема установки получения фольг методом прокатки:
 1, 1а – камера;
 2 – вращающиеся валки;
 3 – расплавленный металл;
 4 – контейнер;
 5 – нагреватель;
 6 – фольга

В камере находятся два вращающихся вала, которые прокатывают попадающий между ними жидкий металл, вытекающий из контейнера. Температура расплава регулируется нагревателем. Затвердевшая фольга попадает в сборник.

1.2. Охлаждение жидкости при СБЗР

Исследования различных авторов описывают следующую картину процессов, происходящих при быстром охлаждении тонких слоев расплава. Первым этапом является охлаждение жидкости путем отведения тепла через границу сплав – подложка, сопровождающееся сильным переохлаждением.

Известно точное аналитическое решение одномерной задачи теплопроводности для этого этапа охлаждения пленки, полученное при следующих предположениях [13]:

- 1) тепловые характеристики расплава, подложки и контактной области не зависят от их температуры;
- 2) тепловой поток через внешнюю поверхность пленки отсутствует;

3) тепловой поток через поверхность контакта расплава с подложкой пропорционален разности температур пленки и подложки в приконтактной области (закон Ньютона);

4) вдали от поверхности контакта температура подложки считается постоянной.

Если слой толщиной d , нагретый до температуры T_{10} , приводится в контакт с массивной подложкой, имеющей температуру T_{20} , тогда температура слоя $T_1(x, t)$ в произвольный момент времени t определяется следующим выражением:

$$T_1(s, \tau) = T_{20} + \frac{(T_{10} - T_{20})n}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\{\sin[(1-s)\xi] + \sin[(1+s)\xi]\} e^{-\xi^2 \tau}}{\xi [(g\xi \sin \xi - \cos \xi)^2 + n^2 \sin^2 \xi]} d\xi, \quad (1.1)$$

$$0 < s < 1,$$

где $s = x/d$ и $\tau = ta_1/d^2$ – безразмерное расстояние и время; $m = \sqrt{a_1/a_2}$, $n = \sqrt{a_2/a_1 \lambda_1/\lambda_2}$; $g = 1/Bi = \lambda_1/dh$ – безразмерные параметры, характеризующие процесс теплопереноса; h – коэффициент теплоотдачи на границе сплав – подложка, зависящий от материала подложки, состава сплава и метода СБЗР; a и λ – коэффициенты температуропроводности и теплопроводности соответственно; ξ – немая переменная интегрирования; индекс 1 относится к слою; индекс 2 – к подложке.

Если условие 4 заменить требованием постоянной температуры охлаждающей поверхности (это может выполняться, например, при интенсивном охлаждении подложки или при ее очень высокой теплопроводности), то решение можно представить в виде суммы бесконечного ряда [5]:

$$T_1(s, \tau) = T_{20} + 2(T_{10} - T_{20}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n} \cos(\mu_n s) e^{-\mu_n^2 \tau}, \quad (1.2)$$

где μ_n – последовательные решения уравнения $\operatorname{ctg} \mu_n = g\mu_n$.

Однородность охлаждения, т. е. степень совпадения скоростей охлаждения свободной поверхности и прилегающей к подложке части расплава, определяется критерием подобия – числом Био (Bi):

$$Bi = dh/\lambda_1 = 1/g. \quad (1.3)$$

Если число Био меньше 0,32, то охлаждение можно считать однородным с высокой степенью точности (выше 5 % [5]) – такой случай обычно называют ньютоновским или случаем термически тонкого слоя. Перепад температур между внешней и внутренней поверхностями слоя при этом не превышает величины $0,5Bi(T_{\text{крист}} - T_{20})$, где $T_{\text{крист}}$ – равновесная температура кристаллизации [14], скорость охлаждения лимитируется именно те-

плопередачей от сплава к подложке. Обратный случай, имеющий место при высоких числах Био, т. е. при хорошем тепловом контакте расплава и подложки ($h \rightarrow \infty$), называется идеальным [15].

Градиент температуры в тонком слое можно определить из (1.1):

$$\frac{\partial T_1(s, \tau)}{\partial s} = \frac{(T_{10} - T_{20})n}{\pi} \int_0^\infty \frac{\{\cos[(1+s)\xi] - \cos[(1-s)\xi]\} e^{-\xi^2 \tau}}{[(g\xi \sin \xi - \cos \xi)^2 + n^2 \sin^2 \xi]} d\xi, \quad (1.4)$$

а для ньютоновского случая при больших значениях g его можно определить из условия равенства тепловых потоков на поверхности контакта и внутри фольги:

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial s} = h\Delta T, \quad (1.5)$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$ – избыточная температура расплава.

Скорость охлаждения расплава при СБЗР методами набрызгивания на подложку при однородном охлаждении (в ньютоновском случае) может быть оценена как

$$u = \langle T_1 \rangle = \frac{h\Delta T}{c_1 \rho d} = \frac{a_1 h \Delta T}{\lambda_1 d}. \quad (1.6)$$

Для многих расплавов, набрызгиваемых на медную подложку, $h = (1 \div 2) \cdot 10^5$ Вт/(м²·К) [5, 14].

Высокие скорости охлаждения расплава u приводят к повышению степени переохлаждения сплава $\Delta T_{\text{пер}}$, необходимого для начала кристаллизации. Изучение данных [5] для алюминия позволяет аппроксимировать зависимость $\Delta T_{\text{пер}}$ от $\lg u$ в диапазоне $10^2 - 10^6$ К/с степенной функцией вида

$$\Delta T_{\text{пер}} = (1,09 \pm 0,14)(\lg u[\text{K/c}])^{3,09 \pm 0,09}. \quad (1.7)$$

Для оценки величины переохлаждения приведенное соотношение может быть упрощено:

$$\Delta T_{\text{пер}} = (\lg u[\text{K/c}])^3. \quad (1.8)$$

1.3. Установка для получения быстрозатвердевших фольг

Для получения быстрозатвердевших фольг легкоплавких металлов и их сплавов использовалась установка, в основу работы которой положен метод центробежного охлаждения (рис. 4). Электродвигатель переменного тока (1) с помощью системы шкивов и ременной передачи (2) вызывает вращение медного цилиндра (3), внутренняя поверхность которого отполирована. Диаметр цилиндра 20 см [16].

Частота вращения цилиндра изменяется в пределах от 10 до 80 об/с и измеряется с помощью датчика Холла. Для этой цели на основании цилиндра укреплен постоянный магнит. При вращении цилиндра магнитное поле постоянного магнита вызывает появление периодического сигнала в преобразователе Холла, который измеряется частотомером. Линейная скорость точек внутренней поверхности цилиндра варьируется в интервале 6 ... 50 м/с.

При изготовлении фольг капля расплава массой ~0,2 г инжектируется на внутреннюю полированную поверхность вращающегося медного цилиндра. При кристаллизации получается фольга длиной до 10 см и шириной до 1 см. Ее толщина достигает 120 мкм. Для выполнения исследований

структуры и физических свойств из фольг толщиной 20 ... 70 мкм вырезались образцы необходимой конфигурации.

При получении фольг методами сверхбыстрой закалки из жидкой фазы, как показали многие исследования, достигает 10^5 – 10^7 К/с [17, 18].

Ее величину можно оценить по формуле (1.6). Например, для индия удельная теплоемкость $c = 250$ Дж/(кг·К), плотность $\rho = 7,3$ г/см³. Тогда при $h = 2 \cdot 10^5$ Вт/(м²·К) и $\Delta T = 200$ К скорость охлаждения расплава при изготовлении фольг толщиной 50 мкм равна $6 \cdot 10^5$ К/с [19].

Скорость охлаждения имела такой же порядок для фольг олова, цинка, кадмия, свинца и висмута, полученных в аналогичных условиях. Величина достигаемого переохлаждения расплава оценена по формуле (1.8). При скорости охлаждения расплава $1 \cdot 10^5$ К/с величина его переохлаждения достигает 100 К.

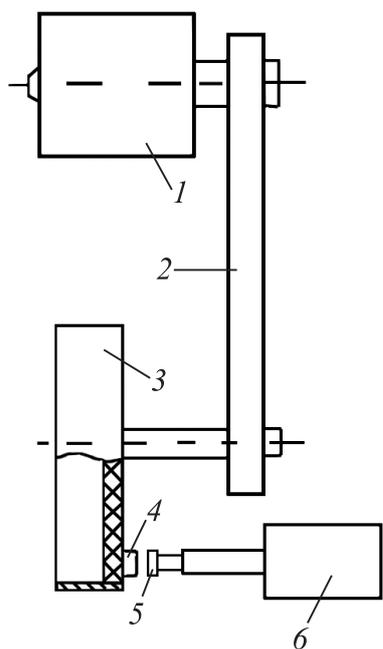


Рис. 4. Схема установки для получения фольг:
1 – электродвигатель; 2 – ременная передача; 3 – медный цилиндр;
4 – постоянный магнит;
5 – преобразователь Холла;
6 – частотомер

Глава 2

СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ «ВИСМУТ – ОЛОВО»

2.1. Диаграмма состояния «висмут – олово»

Диаграмма состояния системы сплавов «висмут – олово» (рис. 5) достаточно хорошо изучена при температурах выше комнатной [20, 21]. В системе происходит эвтектическое превращение при концентрации 57 ат. % олова (43 мас. % Sn) и температуре 139 °С. В жидком состоянии наблюдается неограниченная взаимная растворимость компонентов. Кристаллическими фазами являются твердые растворы висмута и олова. Максимальная растворимость олова в висмуте составляет ~0,1 ат. %, а висмута в олове достигает 13,5 ат. % при эвтектической температуре. С уменьшением температуры растворимость при 100 °С составляет 7 ат. %, при 60 °С – 3 ат. % и при комнатной температуре – 0,5 ат. %.

Олово при $T = 13$ °С испытывает полиморфное превращение. Низкотемпературная фаза α -Sn (серое олово) имеет алмазоподобную кристаллическую решетку с параметром элементарной ячейки $a = 0,6489$ нм. Белое олово (β -Sn) имеет тетрагональную кристаллическую решетку с периодами трансляции $a = 0,5831$ нм и $c = 0,3181$ нм, а отношение $c/a = 0,5455$. Легирование олова другими элементами изменяет температуру превращения. Висмут, сурьма, свинец и кадмий уменьшают скорость полиморфного превращения [21].

Висмут имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку. Если элементарная ячейка висмута содержит два атома, то ее параметры $a = 0,6568$ нм, $\alpha = 57^\circ 13'$. Параметры кристаллической решетки висмута, рассматриваемые в гексагональной установке, равны $a = 0,4546$ нм и $c = 1,186$ нм, а их отношение $c/a = 2,609$. Атомы в кристаллах висмута образуют двойные слои, перпендикулярные тригональной оси. Каждый атом имеет трех ближайших соседей, принадлежащих тому же двойному слою, связанных с ними ковалентными связями [22].

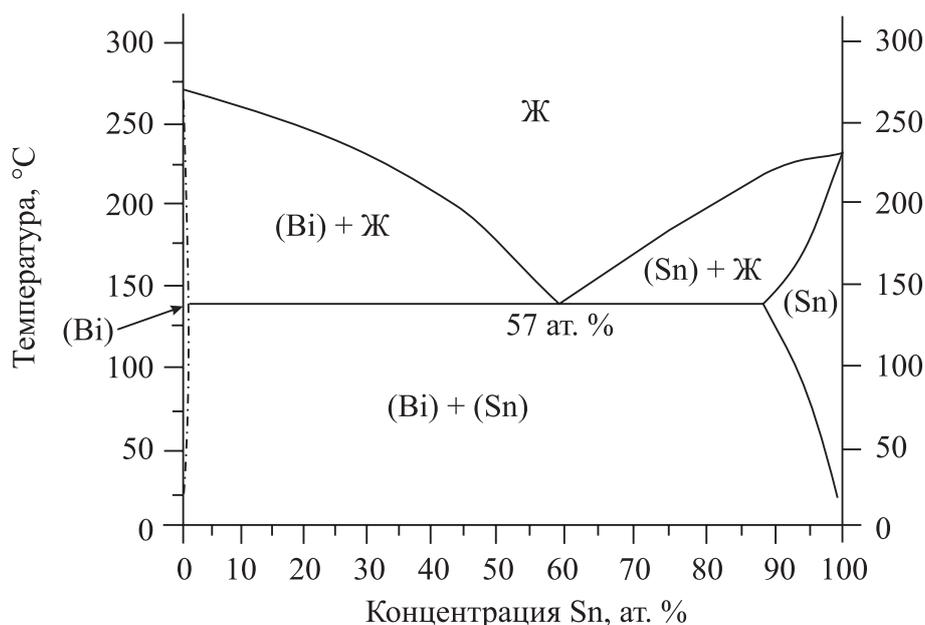


Рис. 5. Диаграмма состояния системы «висмут – олово»

В работе [23] высказывались предположения о существовании соединений висмута с оловом, устойчивых в области повышенного давления в низкотемпературной области. В работе [24] предположено, что при скоростном затвердевании эвтектики, дополнительно легированной индием (или серебром), возможно образование фазы β -SnBi, имеющей тетрагональную кристаллическую решетку с параметрами элементарной ячейки $a = 0,6030$ ($0,6012$) нм и $c = 0,3250$ ($0,3240$) нм и вызывающей слабые дополнительные дифракционные отражения.

2.2. Образование эвтектики «висмут – олово» при высокоскоростном охлаждении

Изображения микроструктуры поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn, полученные с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP через 24 ч после изготовления фольги, представлены на рис. 6. Наблюдаются белые и черные области, которые соответствуют различным фазам.

Распределение интенсивностей линий $K_{\alpha 1}$ висмута и $L_{\alpha 1}$ олова по линии сканирования, полученное с помощью рентгеноспектрального микроанализа фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn, представлено на рис. 7. В белых и черных областях преимущественно находятся висмут и олово соответственно.

Межфазная граница выделений фаз (висмута и олова) в быстрозатвердевших фольгах имеет разную кривизну. Внутри сечений одной фазы ча-

сто наблюдаются круговые сечения другой фазы. Дендритная и пластичная структура выделений фаз, которые образуются при малых и средних скоростях охлаждения расплава, не обнаружены [25]. На рис. 8 для сравнения приведено изображение микроструктуры массивного образца (скорость охлаждения $\sim 10^2$ К/с), изготовленного из того же сплава, что и фольга.

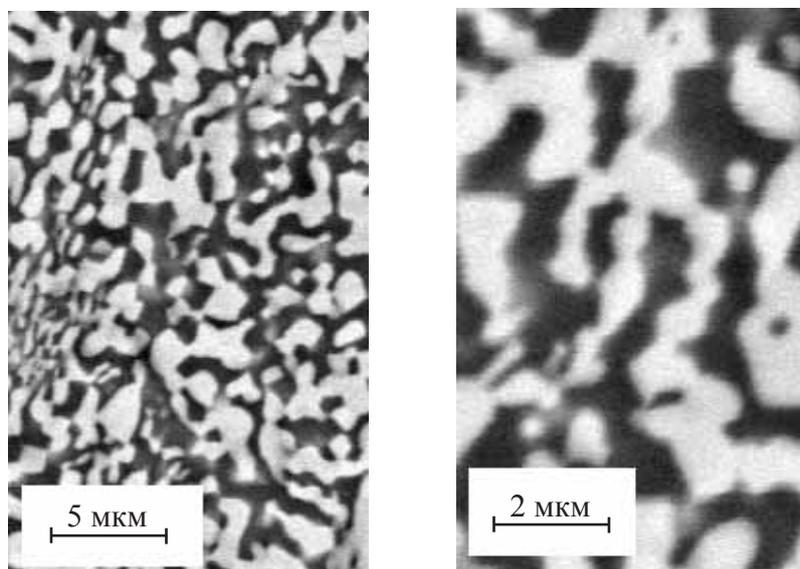


Рис. 6. Изображения поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги сплава Bi – 57 % ат. Sn при различных увеличениях

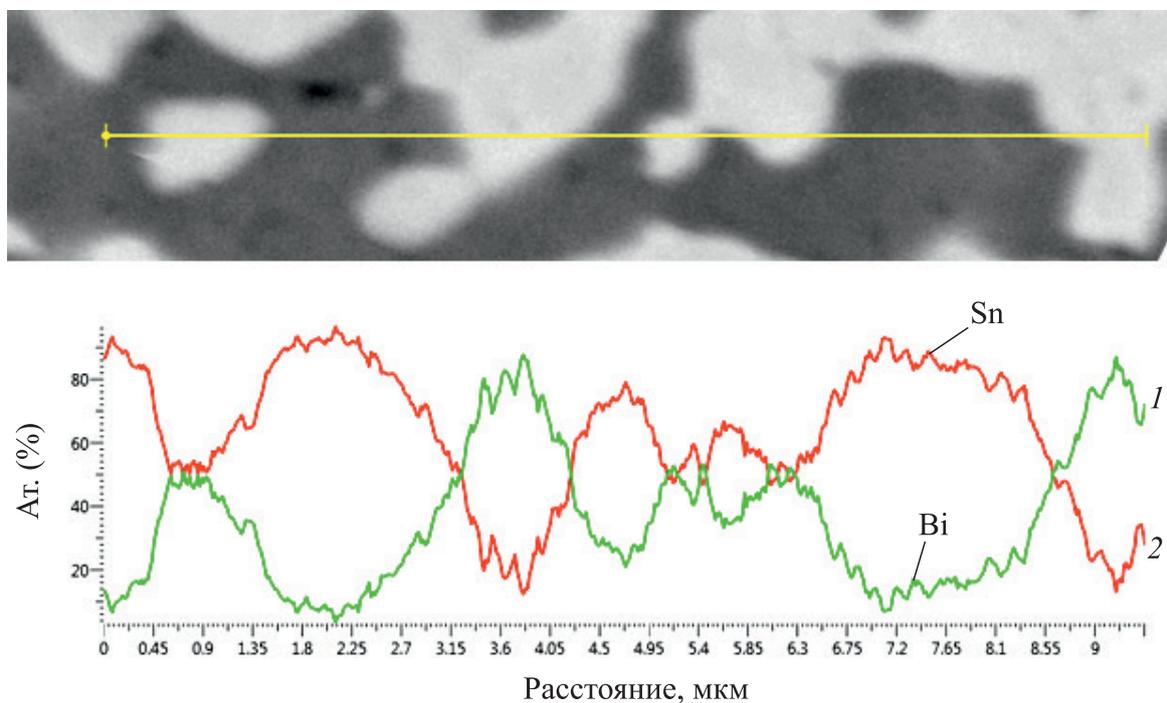


Рис. 7. Распределение интенсивностей линий $K_{\alpha 1}$ висмута (1) и $L_{\alpha 1}$ олова (2) по линии сканирования на изображении микроструктуры фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn

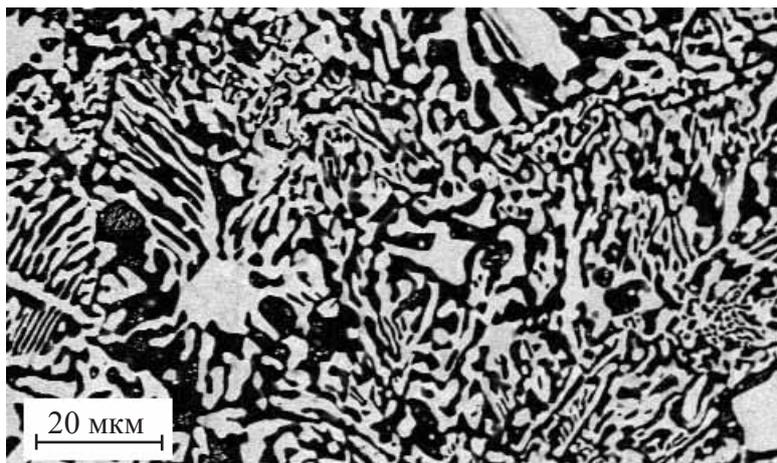


Рис. 8. Изображение микроструктуры массивного образца эвтектики Bi – 57 ат. % Sn

Рентгеноструктурные исследования фольг эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn, выполненные на установке ДРОН-3 в медном излучении, выявили на дифрактограмме дифракционные линии висмута ($10\bar{1}2$, $10\bar{1}4$, $11\bar{2}0$, $10\bar{1}5$, $20\bar{2}0$, $10\bar{1}7$, $20\bar{2}5$, $21\bar{3}0$, $12\bar{3}2$, 0009 и др.) и олова (200 , 101 , 220 , 211 , 301 , 112 и др.), что свидетельствует об образовании в фольге твердых растворов висмута и олова (в дальнейшем висмута и олова). Рентгеновское излучение падало на поверхность фольги, контактирующую с кристаллизатором.

Таким образом, фольга эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn, полученная высокоскоростным затвердеванием, состоит из выделений висмута и олова, сечения которых имеют дисперсную кружевоподобную структуру.

Распределения хорд случайных секущих на сечениях выделений висмута и олова быстрозатвердевшей фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn, изображение поперечного сечения которой получено через 24 ч после изготовления фольги, по размерным группам представлены на гистограмме (рис. 9). Максимальная доля хорд сечений олова приходится на минимальную размерную группу от 0,05 до 0,35 мкм. С увеличением границ размерной группы доля хорд уменьшается. Максимальная доля хорд сечений висмута приходится на размерную группу от 0,35 до 0,65 мкм. Средние длины хорд, расположенных на сечениях висмута и олова, равны $d_{\text{Bi}} = 0,42$ мкм и $d_{\text{Sn}} = 0,92$ мкм соответственно.

Кружевоподобная микроструктура наблюдается в быстрозатвердевших фольгах сплавов висмута, содержащих 38 и 70 ат. % Sn [26, 27]. В фольгах сплавов висмута, содержащих менее 20 ат. % Sn и более 85 ат. % Sn, наблюдалось образование и распад пересыщенных твердых растворов на основе висмута и олова [28, 29].

При высокоскоростной кристаллизации эвтектики Bi – 57 ат. % Sn образуются твердые растворы висмута и олова. Параметр кристаллической

решетки твердого раствора олова, определенный по положению дифракционной линии 600 при комнатной температуре через 0,5 ч после получения фольги, равен $a = 0,58500$ нм. Через 24 ч после получения фольги значение a уменьшается до 0,58445 нм. Значение параметра для чистого олова $a = 0,58317$ нм, поэтому твердый раствор олова является пересыщенным. Межплоскостное расстояние, определенное по положению дифракционной линии $40\bar{4}0$, твердого раствора висмута $d_{10\bar{1}0} = 0,39384$ нм и чистого висмута $d_{10\bar{1}0} = 0,39381$ нм различается незначительно и находится в пределах погрешности измерения.

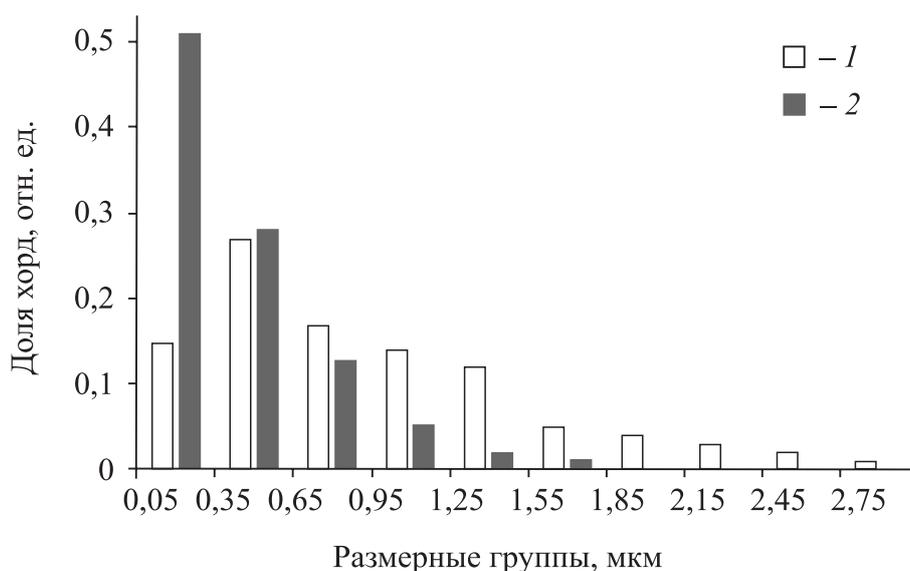


Рис. 9. Распределение хорд случайных секущих на сечениях выделений висмута (1) и олова (2) фольги эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn через 24 ч после ее получения

Параметры микроструктуры определены на поперечном сечении фольги эвтектики. На рис. 10 представлены зависимости объемных долей висмута V_{Bi} и V_{Sn} от расстояния до поверхности A , контактирующей с кристаллизатором, через 24 ч после изготовления фольги. Разброс значений V_{Bi} и V_{Sn} не превышает погрешности их измерения. Наблюдается однородность в распределении фаз висмута и олова в объеме фольги.

Значения средних длин хорд случайных секущих на сечениях висмута d_{Bi} и олова d_{Sn} , а также удельной поверхности межфазной границы висмут – олово не зависят от расстояния до поверхности фольги, как видно на рис. 11 и 12.

Таким образом, при высокоскоростном охлаждении эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn формируется однородное распределение дисперсных выделений фаз.

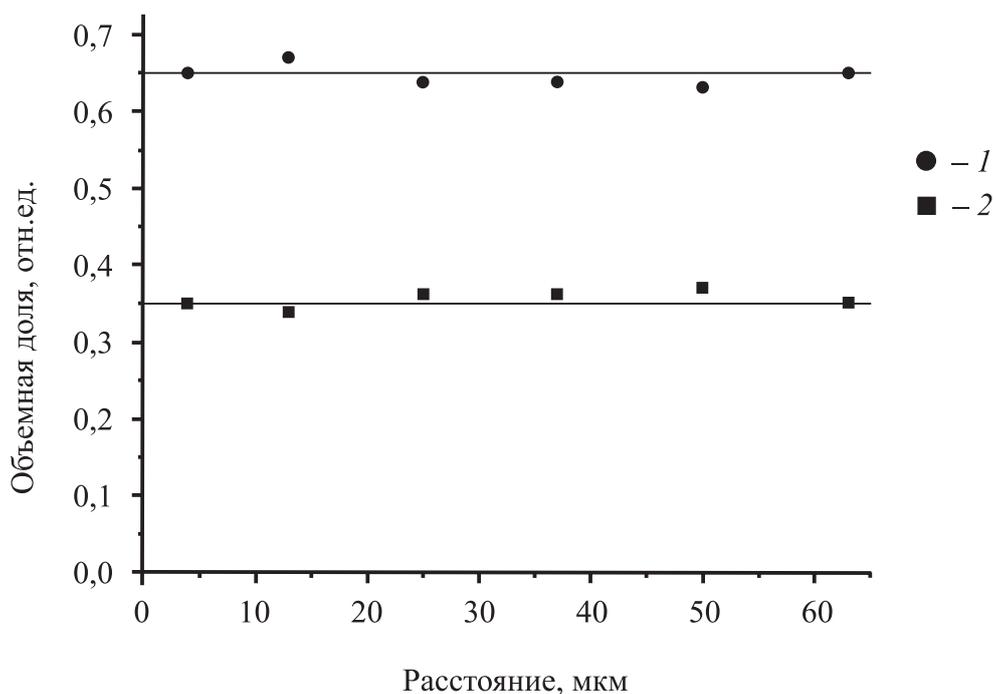


Рис. 10. Зависимости V_{Bi} (1) и V_{Sn} (2) фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn от расстояния до поверхности A

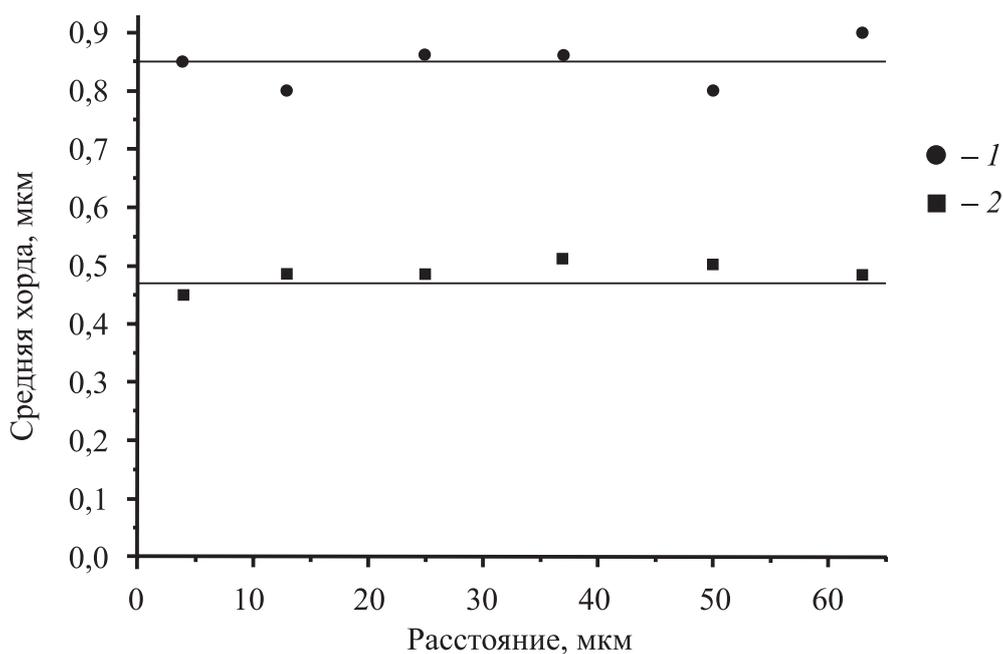


Рис. 11. Зависимости средних длин хорд d_{Bi} (1) и d_{Sn} (2) фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn от расстояния до поверхности A

Формирование дисперсной однородной структуры в быстрозатвердевших фольгах эвтектического сплава системы «висмут – олово», а также сплавов этой же системы, близких по составу к эвтектическому, обусловлено образованием переохлажденного и пересыщенного двумя компонен-

тами жидкого раствора [25]. Известно [29, 30], что зависимость свободной энергии $F(c)$ пересыщенного жидкого раствора от концентрации компонентов имеет W -образный вид. Механизм его распада зависит от знака второй производной по концентрации $\partial^2 F/\partial c^2$. Если $\partial^2 F/\partial c^2 < 0$, то распад пересыщенного жидкого раствора происходит по спиновальному механизму, т. е. в результате огромного количества малых флуктуаций по составу и энергии, распределенных однородно по всему объему переохлажденного пересыщенного жидкого раствора. При $\partial^2 F/\partial c^2 > 0$ распад переохлажденного пересыщенного жидкого раствора обусловлен действием небольшого количества больших флуктуаций по составу и энергии, т. е. путем образования и роста зародышей. При этом образование зародышей новой фазы носит преимущественно гетерогенный характер, поэтому переохлажденные пересыщенные жидкие растворы системы «висмут – олово», для которых $\partial^2 F/\partial c^2 < 0$ (эвтектика и сплавы, близкие по составу к ней) испытывают спиновальный распад.

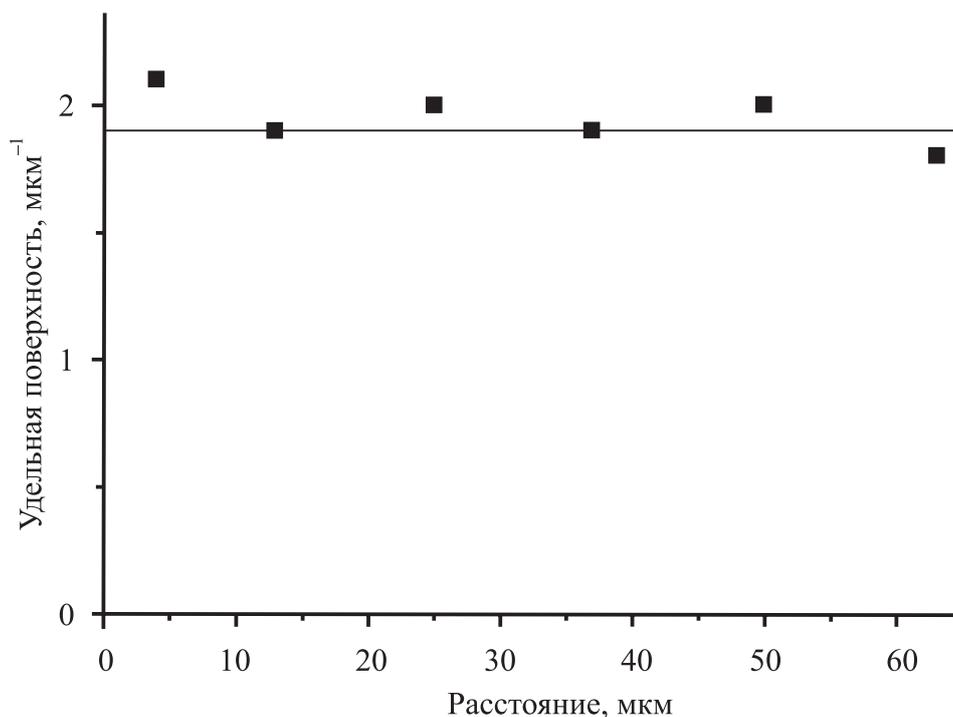


Рис. 12. Зависимость удельной поверхности межфазной границы $S_{\text{МФГ}}$ фольги сплава Вi – 57 ат. % Sn от расстояния до поверхности A

Образуются области жидкости, обогащенные висмутом и оловом, которые распределены однородно в расплаве. Если температура расплава выше эвтектической, то возникающие флуктуации приводят к образованию неустойчивых областей, обогащенных тем или другим компонентом.

На рис.13, *а* они обозначены светлыми и темными кругами. Со временем такие области исчезают. Но при температуре расплава ниже эвтектической происходит спинодальный распад жидкого раствора. В этом случае обогащенные тем или другим компонентом области устойчивы и способны к дальнейшему росту (рис.13, *б*). Затем в этих областях происходит образование центров кристаллизации, т. е. твердых растворов на основе висмута (светлые области) и олова (черные области) соответственно (рис. 13, *в*). Дальнейшая выдержка при комнатной температуре приводит к укрупнению микроструктуры (рис. 13, *г*).

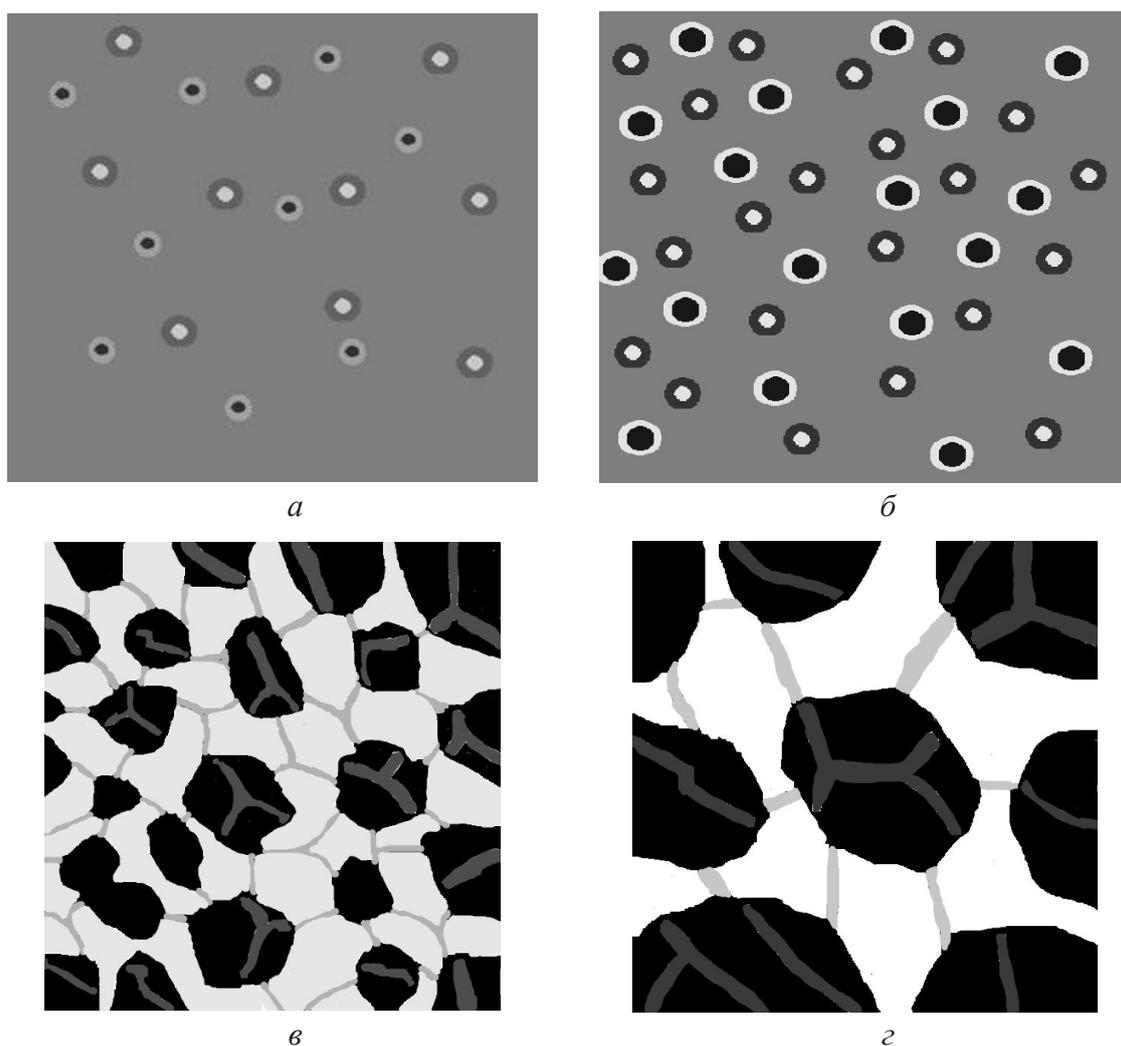


Рис. 13. Схема образования областей жидкости, обогащенных висмутом и оловом (*а*), выделений фаз (*б, в*) и их укрупнения (*г*)

2.3. Зеренная структура быстрозатвердевших фольг эвтектики «висмут – олово»

Зеренная структура фольг эвтектического сплава исследована через 3 ч после ее получения. Ее изображение представлено на рис. 14. Сечения выделений висмута и олова состоят из одного или нескольких сечений зерен, разделенных высокоугловыми границами (ВУГ) (черные сплошные линии на изображении сечения фазы) [32].

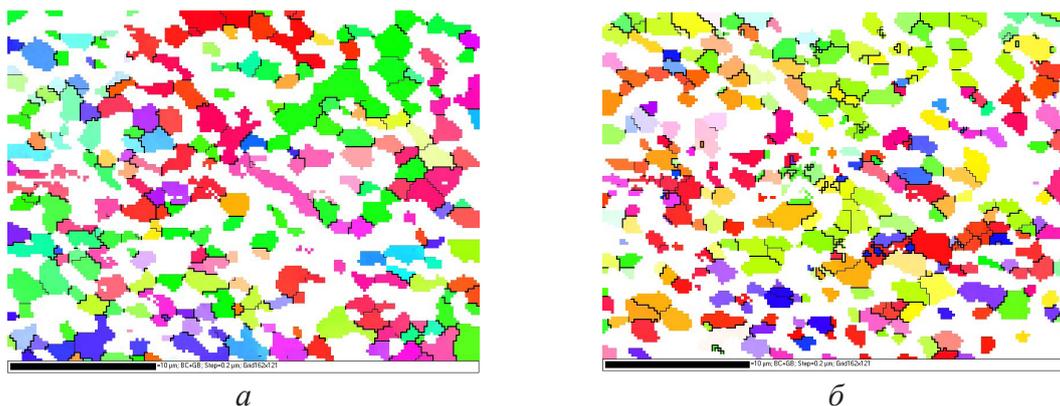


Рис. 14. Изображение зеренной структуры висмута (а) и олова (б) эвтектики «висмут – олово»

Распределение хорд случайных секущих, находящихся на сечениях зерен, по размерным группам представлено на рис. 15. Максимальная длина хорд сечений висмута 1,5 мкм, олова – 3 мкм. Изображение зеренной структуры получено через 30 ч после изготовления фольги. Средние значения хорд на сечениях висмута $D_{\text{Bi}} = 0,40$ мкм, олова $D_{\text{Sn}} = 0,44$ мкм. Таким образом, фольги эвтектического сплава $\text{Bi} - 57$ ат. % Sn , полученные высокоскоростным затвердеванием, имеют микрокристаллическую структуру.

Удельная поверхность высокоугловых границ висмута $S_{\text{ВУГ}}^{\text{Bi}} = 1,1$ мкм⁻¹, олова $S_{\text{ВУГ}}^{\text{Sn}} = 0,65$ мкм⁻¹. Общая величина удельной поверхности высокоугловых границ $S_{\text{ВУГ}} = 1,8$ мкм⁻¹. Удельная поверхность малоугловых границ (МУГ) в висмуте $S_{\text{МУГ}}^{\text{Bi}} = 0,17$ мкм⁻¹, в олове $S_{\text{МУГ}}^{\text{Sn}} = 0,23$ мкм⁻¹. Общая их удельная поверхность равна $S_{\text{МУГ}} = 0,40$ мкм⁻¹.

Текстура фаз исследована методом обратных полюсных фигур. Полюсные плотности рассчитывались по методу Харриса [33]. В табл. 1 приведены значения полюсных плотностей дифракционных линий висмута и олова. Наибольшим значением полюсной плотности характеризуются дифракционные линии $10\bar{1}\bar{2}$ висмута и 200 олова, что указывает на образование текстуры $(10\bar{1}\bar{2})$ в выделениях висмута и (100) в выделениях олова. На долю ориентировки $(10\bar{1}\bar{2})$ приходится 0,69 объема висмута. Доля ориентировки (100) составляет 0,85 объема олова.

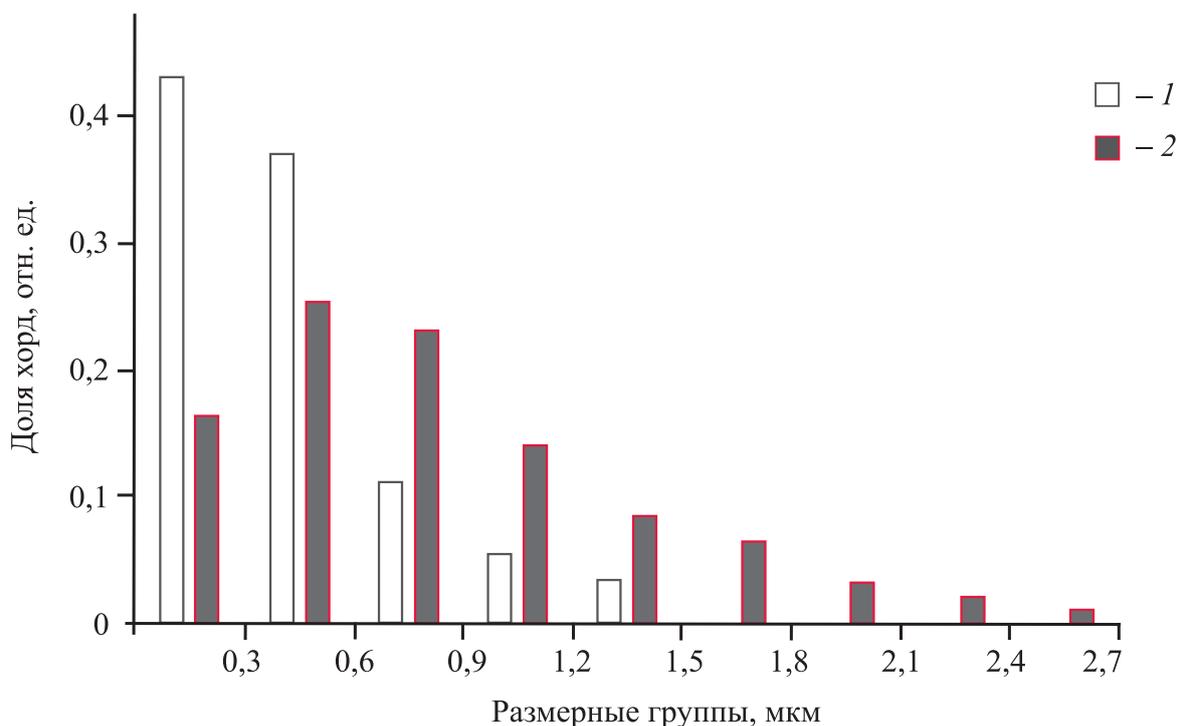


Рис. 15. Распределение хорд сечений зерен висмута (1) и олова (2) по размерным группам в быстрозатвердевшей фольге эвтектики «висмут – олово»

Таблица 1

Полюсные плотности дифракционных линий выделений висмута и олова в быстрозатвердевшей фольге эвтектики «висмут – олово»

Висмут		Олово	
Дифракционные линии	Полюсная плотность	Дифракционные линии	Полюсная плотность
$10\bar{1}\bar{2}$	5,5	200	5,2
$10\bar{1}4$	0,8	101	0,1
$11\bar{2}0$	0,8	220	0,2
$20\bar{2}0$	0,3	211	0,1
$20\bar{2}2$	0,2	301	0,1
$21\bar{3}0$	0,2	112	0,2
$21\bar{3}0$	0,0	–	–
$21\bar{3}0$	0,1	–	–

Формирование текстуры в фольгах эвтектики «висмут – олово» подтверждается методом полюсных фигур. Прямые полюсные фигуры для плоскости $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута и плоскости (100) олова приведены на рис. 16.

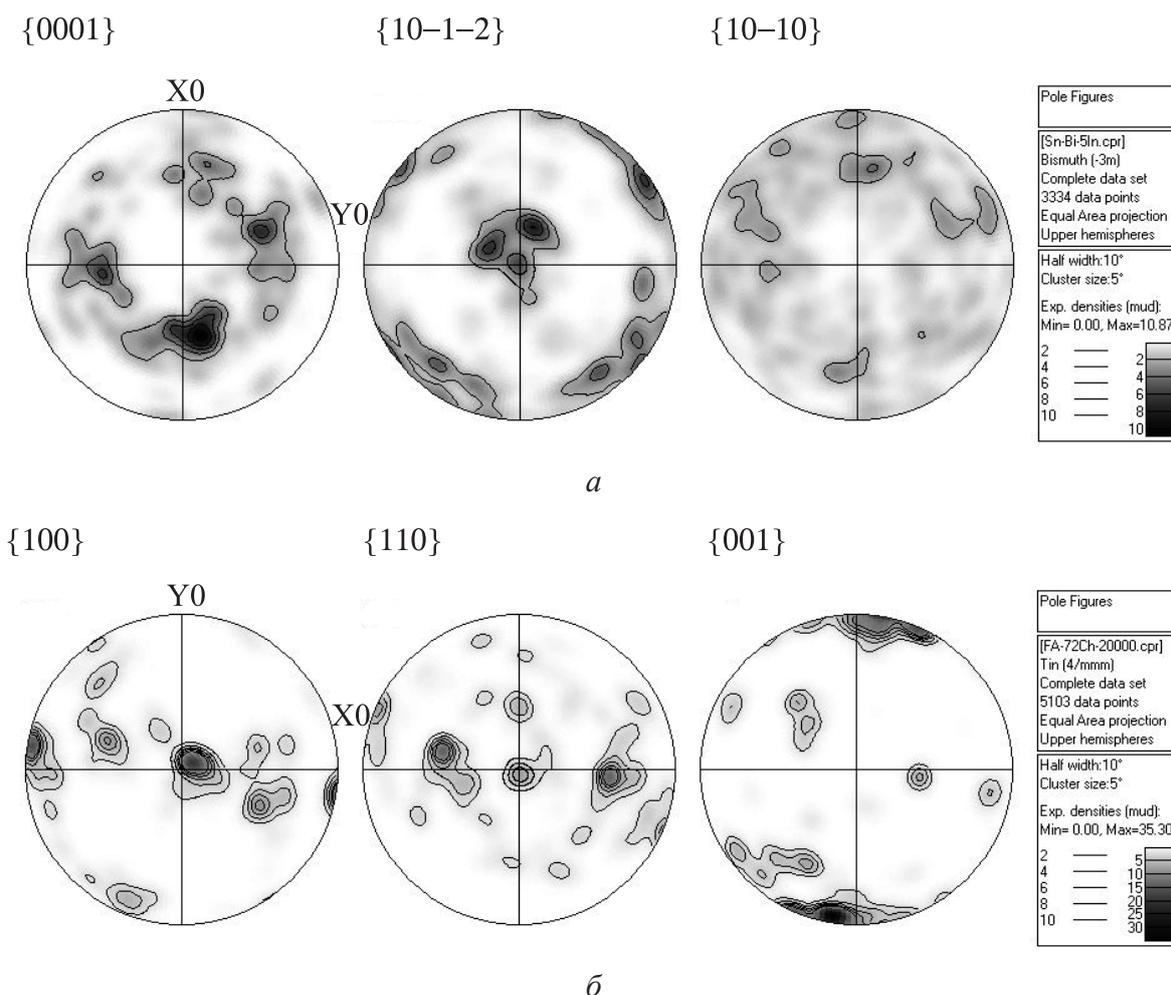


Рис. 16. Прямые полюсные фигуры плоскости (0001), $(10\bar{1}\bar{2})$ и $(10\bar{1}0)$ висмута (а) и плоскости (100), (110) и (001) олова (б) в фольге эвтектики «висмут – олово»

Следует отметить, что текстуры фаз в быстрозатвердевших фольгах эвтектики «висмут – олово» совпадают с текстурой тех же фаз в других эвтектических системах, например Bi – Cd, Sn – Cd, Bi – Pb, Sn – Pb [34–37]. Текстуры $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута и (100) олова наблюдались и в быстрозатвердевших фольгах сплавов системы «висмут – олово», составы которых отличаются от эвтектики [38, 39]. Также в быстрозатвердевших фольгах чистых висмута и олова образуются текстуры $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута и (100) олова соответственно [40, 41].

Результаты исследования показали, что перегрев эвтектики (разность температур расплава и эвтектической) не влияет на текстуру быстрозатвердевших фольг, (подтверждается представленными значениями полюсных плотностей дифракционных линий висмута и олова эвтектического сплава в табл. 2 и 3). Перегрев эвтектического сплава составлял 30, 80, 150 и 220 °С.

Таблица 2

Полюсные плотности дифракционных линий висмута

Дифракционные линии	Перегрев расплава, °С			
	30	80	150	220
$10\bar{1}\bar{2}$	5,5	5,5	5,8	5,7
$10\bar{1}4$	0,8	0,8	0,9	1,1
$11\bar{2}0$	0,6	0,8	0,7	0,9
$20\bar{2}0$	0,4	0,3	0,2	0,1
$20\bar{2}2$	0,2	0,2	0,1	0,0
$21\bar{3}0$	0,3	0,2	0,1	0,2
$21\bar{3}0$	0,0	0,0	0,0	0,0
$21\bar{3}0$	0,2	0,2	0,1	0,0

Таблица 3

Полюсные плотности дифракционных линий олова

Дифракционные линии	Перегрев расплава, °С			
	30	80	150	220
200	5,2	5,2	5,7	5,8
101	0,3	0,2	0,1	0,0
220	0,2	0,2	0,1	0,1
211	0,1	0,1	0,0	0,0
301	0,2	0,1	0,0	0,0
112	0,2	0,2	0,1	0,1

Формирование текстуры (100) олова вызвано тем, что плоскости (100) являются наиболее плотноупакованными и имеют наибольшее межплоскостное расстояние. В этом случае энергия активации перехода атомов из жидкости к кристаллу минимальна, что обеспечивает высокую скорость перемещения межфазной границы в направлении теплового потока. Формирование такой текстуры объясняется и в рамках теории необратимых процессов. Из-за значительного переохлаждения расплав находится в состоянии со значительным избытком энтальпии. Согласно принципу максимальной работы сил диссипации, рассмотренным Г. Циглером [42], переход расплава в равновесное состояние идет таким путем, чтобы скорость понижения энтальпии сплава в процессе кристаллизации была максимальной. Поэтому направление кристаллизации, совпадающее с направлением теплоотвода, должно быть перпендикулярным наиболее плотноупакованным плоскостям, перемещающимся с наибольшей скоростью.

Формирование текстуры наблюдалось ранее в быстрозатвердевших фольгах алюминия, свинца, цинка и индия [43–46], полученных в аналогичных условиях высокоскоростного затвердевания. Для всех этих металлов, имеющих различные кристаллические решетки, текстура также определяется наиболее плотноупакованными кристаллографическими плоскостями, имеющими наибольшее межплоскостное расстояние. В работе Д. Е. Ли и Дж. Ф. Шпунара [47] представлены результаты расчета энергетических барьеров перемещения межфазной границы «кристалл – жидкость» для различных кристаллографических плоскостей в металлах с гранецентрированной кубической решеткой. Оказалось, что наименьшее значение энергетического барьера наблюдается в случае совпадения межфазной границы с кристаллографическими плоскостями (111), имеющими наибольшее межплоскостное расстояние. В олове межплоскостное расстояние d_{100} является наибольшим, что и обуславливает рост зерен, у которых плоскость (100) перпендикулярна направлению теплоотвода при высокоскоростном затвердевании, а зерна располагаются так, чтобы их плоскость (100) была параллельна поверхности фольги.

Плоскости $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута также являются плотноупакованными. Кроме того, в висмуте каждый атом связан с тремя ближайшими атомами ковалентными связями. При этом две из них расположены в плоскости $(10\bar{1}\bar{2})$, а третья ковалентная связь связывает два атома, находящихся в соседних плоскостях, что способствует перемещению межфазной границы, совпадающей с плоскостью $(10\bar{1}\bar{2})$, вдоль направления теплового потока. Поэтому формирование текстуры определяется преимущественным ростом тех зерен, для которых межфазная граница «кристалл – жидкость» совпадает с плоскостью $(10\bar{1}\bar{2})$ и перпендикулярна тепловому потоку [22].

Отсутствие влияния перегрева воздействует и на другие параметры микроструктуры быстрозатвердевшей фольги. Распределение хорд случайных секущих на сечениях выделений висмута по размерным группам для фольг, полученных при перегреве от 30 до 220 °С, представлено на рис. 17. Исследования проводились через 15 сут после изготовления фольг. Температура расплава не оказывает существенного влияния на доли хорд в размерных группах.

В табл. 4 представлены значения средних длин хорд случайных секущих на сечениях выделений висмута, объемной доли висмута и удельной поверхности межфазных границ. Различия параметров микроструктуры находятся в пределах погрешности их измерения. Таким образом, температура расплава в пределах 30–220 °С эвтектики не оказывает существенного влияния на ее параметры микроструктуры.

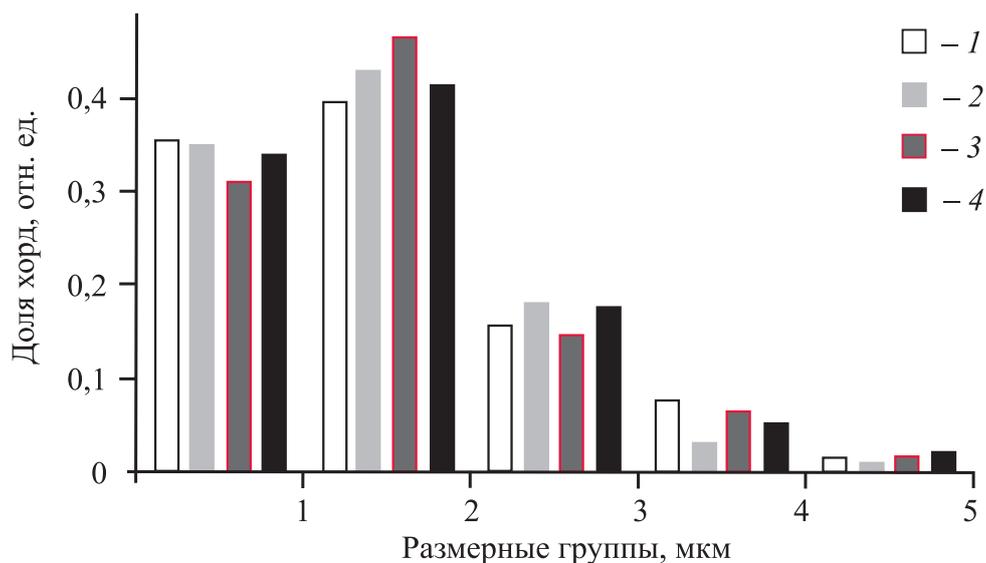


Рис. 17. Распределение хорд на сечениях висмута по различным группам для фольг, полученных при перегреве расплава: 1 – 30, 2 – 80, 3 – 150 и 4 – 220°

Таблица 4

Параметры микроструктуры фольг, полученных при различных температурах перегрева жидкой эвтектики

Параметры микроструктуры	Средняя хорда, мкм	Объемная доля висмута	Удельная поверхность, мкм ⁻¹
30	1,4	0,53	1,49
80	1,4	0,50	1,48
150	1,5	0,51	1,44
220	1,3	0,53	1,61

Независимость параметров микроструктуры быстрозатвердевшей эвтектики от величины перегрева расплава имеет важное технологическое значение при промышленном получении высокоскоростной кристаллизации фольг.

Таким образом, фольги эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn, полученные высокоскоростным затвердеванием, состоят из твердых растворов висмута и олова, выделения которых распределены однородно в объеме фольг, средняя хорда сечений которых не превышает 1 мкм, а удельная поверхность межфазной границы ≈ 2 мкм⁻¹, что обусловлено спинодальным распадом переохлажденного пересыщенного жидкого раствора. Фазы быстрозатвердевшей эвтектики имеют микрокристаллическую структуру и характеризуются текстурой (10 $\bar{1}\bar{2}$) висмута и текстурой (100) олова.

Глава 3 НЕСТАБИЛЬНОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЫГ ЭВТЕКТИКИ Bi – 57 ат. % Sn

3.1. Нестабильность твердых растворов

Быстрозатвердевшие фольги эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn, а также сплавов, концентрация компонентов которых близка к эвтектическому составу, находятся в термодинамически неустойчивом состоянии из-за образования мелкодисперсных выделений фаз, их микрокристаллической структуры, образования пересыщенных твердых растворов, нестабильности границ фаз и зерен и других факторов. В связи с этим при определенных условиях в быстрозатвердевших фольгах происходят структурно-фазовые превращения, вызывающие изменения их физических свойств.

Изменения межплоскостных расстояний, определенные по положению дифракционной линии висмута $40\bar{4}0$ ($2\theta \approx 102,9^\circ$) и дифракционной линии олова 600 ($2\theta \approx 104,4^\circ$) от времени старения при комнатной температуре и отжиге фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn, представлены в табл. 5. Выдержка фольги при комнатной температуре изменяет межплоскостное расстояние $d_{10\bar{1}0}$ твердого раствора висмута в пределах погрешности его измерения и вызывает уменьшение параметра кристаллической решетки a твердого раствора олова. Распад твердого раствора происходит в течение 6 ч, но не до конца, так как минимальное значение параметра $a = 5,8445 \text{ \AA}$ твердого раствора после старения еще значительно отличается от параметра $a = 5,8317 \text{ \AA}$ фольги из чистого олова. Незавершенность распада твердого раствора олова наблюдалась ранее в быстрозатвердевших фольгах сплавов «олово – висмут» [48, 49]. Межплоскостное расстояние $d_{10\bar{1}0}$ твердого раствора висмута незначительно отличается от чистого висмута. Это указывает на незначительную растворимость олова в висмуте в быстрозатвердевших фольгах эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn, что согласуется с результатами исследования быстрозатвердевших фольг сплава Bi – 47 ат. % Sn [31]. Старение быстрозатвердевших фольг при комнатной температуре сплава Bi – 50 ат. % Sn вызывает уменьшение параметра a . Последующий отжиг при 100 и 120 °C приводит к увеличению a . Отжиг при таких температу-

рах вызывает увеличение концентрации висмута в твердом растворе олова. Охлаждение фольг от указанных температур до комнатной происходило со скоростью $\approx 0,1$ К/с. При такой скорости охлаждения пересыщенный твердый раствор не успевал распадаться, что приводило к завышению значения a . Отжиг фольги при 135 °С в течение 1 ч и последующее ее охлаждение с более медленной скоростью ($\approx 0,01$ К/с) приводит к его распаду в процессе охлаждения и к меньшему значению a .

Таблица 5

Межплоскостные расстояния, ширина дифракционных линий и их физическое уширение висмута и олова

Время, ч/ температура, °С	Висмут			Олово		
	$d_{10\bar{1}0}$, Å	B , град	β , мрад	d_{100}	B , град	β , мрад
0,5/20	3,9384	0,25	1,8	5,8502	0,35	3,6
1/20	3,9384	0,22	1,2	5,8488	0,32	3,1
2/20	3,9386	0,20	0,8	5,8473	0,29	2,6
4/20	3,9384	0,18	0,5	5,8457	0,24	1,7
6/20	3,9386	0,17	0,3	5,8445	0,22	1,4
24/20	3,9386	0,17	0,3	5,8445	0,19	0,8
1/100	3,9386	0,17	0,3	5,8468	0,22	1,4
1/120	3,9384	0,17	0,3	5,8473	0,24	1,7
1/135	3,9386	0,17	0,3	5,8457	0,20	1,0
	Фольга из чистого висмута			Фольга из чистого олова		
48/20	3,9390	0,15	–	5,8317	0,14	–

Выдержка при комнатной температуре быстрозатвердевших фольг эвтектического сплава $\text{Bi} - 57 \text{ ат. \% Sn}$ приводит к уменьшению ширины B дифракционных линий висмута $40\bar{4}0$ и олова 600 . Их ширина B превышает ширину B_1 этих же дифракционных линий фольг, изготовленных из чистых висмута и олова соответственно. Если съемка фольг эвтектического сплава и чистых компонентов проводится в одинаковых условиях, то разность $B - B_1 = \beta$ может рассматриваться как физическое уширение дифракционных линий висмута и олова фольги эвтектического сплава. Физическое уширение в общем случае обусловлено присутствием микродеформаций и субзеренной структурой. Размеры субзерен в фольгах эвтектики составляют несколько десятых долей микрон. В быстрозатвердевших легкоплавких сплавах свинца и цинка размеры блоков находятся в пределах $0,2-0,4$ мкм [50, 51], поэтому их вкладом в физическое уширение можно пренебречь [33]. Величина микродеформаций за 6 ч старения при комнатной температуре в твердом растворе олова изменяется от $3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-3}$, а в висмуте от $2 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-4}$.

3.2. Изменение микроструктуры быстрозатвердевших фольг эвтектики «висмут – олово»

Термообработка быстрозатвердевших фольг эвтектического сплава системы «висмут – олово», а также сплавов, близких к эвтектическому, приводит к изменению структуры и физических свойств. На рис. 18 приведены изображения микроструктуры фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn через 24 и 100 ч старения при комнатной температуре и отжиге при 120 °С в течение 10 ч. Наблюдается укрупнение микроструктуры при старении и отжиге.

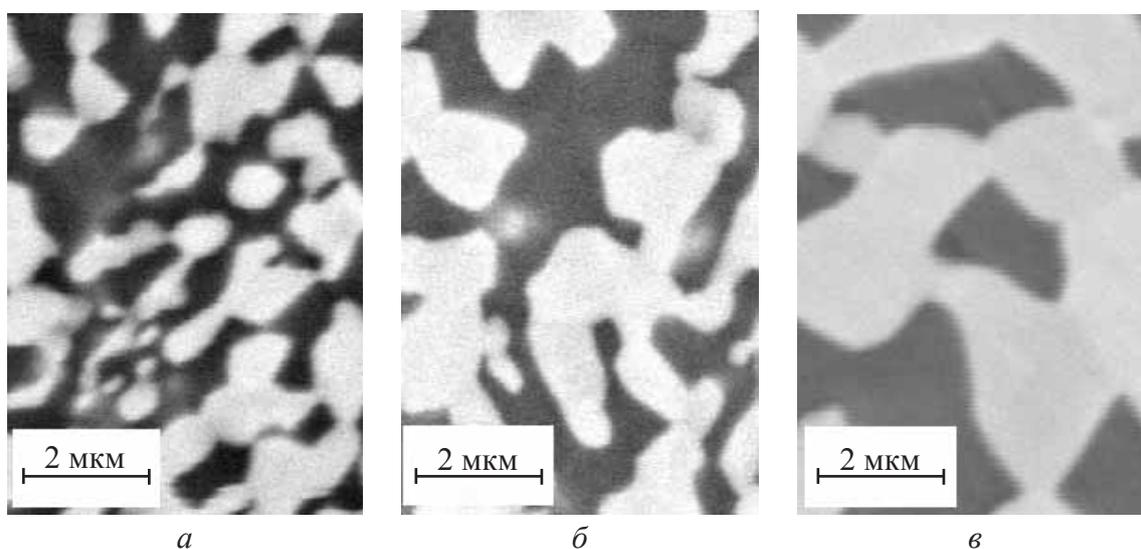


Рис. 18. Изображение микроструктуры фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn после старения при комнатной температуре в течение 24 (а) и 100 ч (б) и отжиге при 120 °С в течение 10 ч (в)

Распределение хорд случайных секущих на выделениях олова фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn после старения при комнатной температуре в течение 24 и 100 ч и отжиге при 120 °С в течение 10 ч по размерным группам представлено на рис. 19. Увеличение времени старения от 20 до 100 ч при комнатной температуре уменьшает долю хорд в первых размерных группах и увеличивает их долю в последующих группах. При этом средняя хорда секущих на сечениях выделений олова изменяется от 42 мкм до 0,62 мкм. Последующий отжиг фольг в течение 10 ч при 120 °С более эффективно изменяет распределение хорд по размерным группам. Если в изготовленных фольгах после старения при комнатной температуре в течение 24 и 100 ч максимум распределения приходится на первую размерную группу, то после отжига при 120 °С он попадает в четвертую размерную группу.

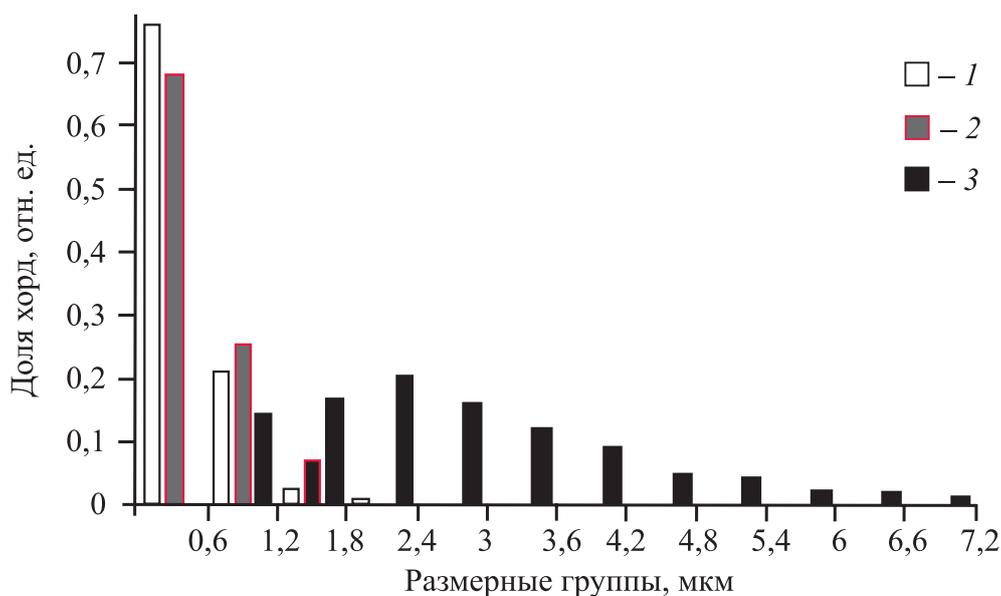


Рис. 19. Распределение хорд случайных секущих на выделениях олова фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn после старения при комнатной температуре в течение 24 (1) и 100 ч (2) и отжиге при 120 °С в течение 10 ч (3) по размерным группам

Изменение параметров микроструктуры при старении фольги сплава в течение 24, 100 и 380 ч при комнатной температуре и последующем отжиге при 120 °С в течение 10 ч представлено в табл. 6. Объемная доля олова при старении возрастает от 0,30 до 0,38. Отжиг при 120 °С в течение 10 ч приводит к более существенному изменению средней хорды до 2,3 мкм на сечениях выделений олова и уменьшению удельной поверхности межфазных границ до 0,90 мкм⁻¹. Увеличение d_{Sn} и уменьшение $S_{МФГ}$ обусловлено растворением мелких и ростом крупных выделений фаз. Но этого недостаточно для объяснения увеличения объемной доли олова.

Таблица 6

Изменение параметров микроструктуры при старении и отжиге фольг сплава Bi – 57 ат. % Sn

Параметры микроструктуры	Время старения, ч			Отжиг при 120 °С (10 ч)
	24	100	380	
V_{Sn}	0,30	0,32	0,38	0,52
d_{Sn} , мкм	0,42	0,62	0,92	2,3
$S_{МФГ}$, мкм ⁻¹	2,8	2,1	1,8	0,90

Ранее описанные результаты исследования показали, что старение при комнатной температуре и отжиг при температурах 100, 120 и 135 °С не приводят к изменению межплоскостного расстояния в твердом растворе висмута, поэтому увеличение объемной доли олова при термообработке

фольги не может происходить за счет распада твердого раствора висмута, скорее при спинодальном распаде жидкой фазы в областях, обогащенных висмутом, имеются и атомы олова. При затвердевании в этих областях атомы олова частично входят в твердый раствор висмута, но в основном образуют скопления внутри твердого раствора, которые при старении и отжиге благодаря перемещению межфазных границ присоединяются к выделениям олова, увеличивая тем самым объемную долю твердого раствора олова.

3.3. Изменение зеренной и субзеренной структуры фольг эвтектики Bi – 57 ат. % Sn при старении

Старение быстрозатвердевших фольг эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn вызывает также изменение их зеренной и субзеренной структуры. Зеренная структура исследована методом дифракции отраженных электронов с использованием приставки HKL EBSD Premium System Channel5. На рис. 20 представлены изображения зеренной структуры висмута и олова в слое, прилегающем к поверхности *A* фольги через 30 и 260 ч после их изготовления. Толстые линии являются высокоугловыми границами зерен, а тонкие – малоугловыми границами.

Для определения параметров зеренной и субзеренной структуры быстрозатвердевших фольг эвтектики Bi – 57 ат. % Sn (средней хорды сечений зерен висмута D^{Bi} и олова D^{Sn} , удельной поверхности высокоугловых границ зерен висмута $S_{ВУГ}^{Bi}$ и олова $S_{ВУГ}^{Sn}$, малоугловых границ зерен висмута $S_{МУГ}^{Bi}$ и олова $S_{МУГ}^{Sn}$), применяя метод случайных секущих. Распределение хорд сечений зерен висмута и олова через 30 ч после получения фольг по размерным группам представлено на рис. 21. Оно по сравнению с аналогичным распределением (см. рис. 15) для фольг после 3 ч старения имеет более размытый вид. Уменьшилась доля хорд в минимальной размерной группе и появились новые размерные группы. Максимальные длины хорд зерен висмута и олова увеличились до 3,3 мкм.

Параметры зеренной и субзеренной структуры фольг эвтектического сплава 57 ат. % Sn приведены в табл. 7 [54]. Средние хорды сечений зерен обеих фаз D^{Bi} и D^{Sn} монотонно увеличиваются, а удельная поверхность высокоугловых границ зерен монотонно уменьшается со временем старения. Удельные поверхности малоугловых границ висмута $S_{МУГ}^{Bi}$ и олова $S_{МУГ}^{Sn}$ при старении сначала увеличиваются на $\approx 15\%$, а затем уменьшаются в ≈ 3 раза по сравнению с первоначальным измерением (3 ч после изготовления фольги). Первоначальное увеличение малоугловых границ может быть вызвано их образованием за счет объединения отдельных дислокаций в малоугловые границы.

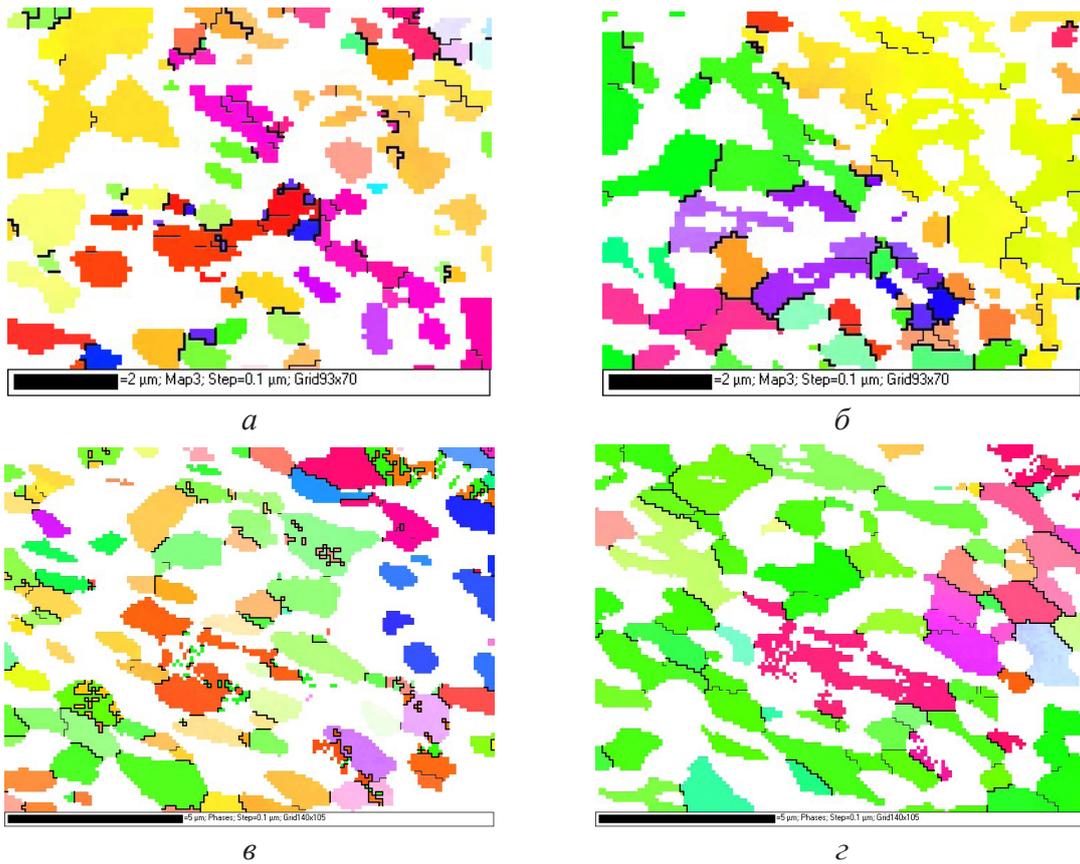


Рис. 20. Изображение зеренной структуры висмута (а, в) и олова (б, г) в слое, прилегающем к поверхности А после 3 (а, в) и 190 ч (б, г) изготовления

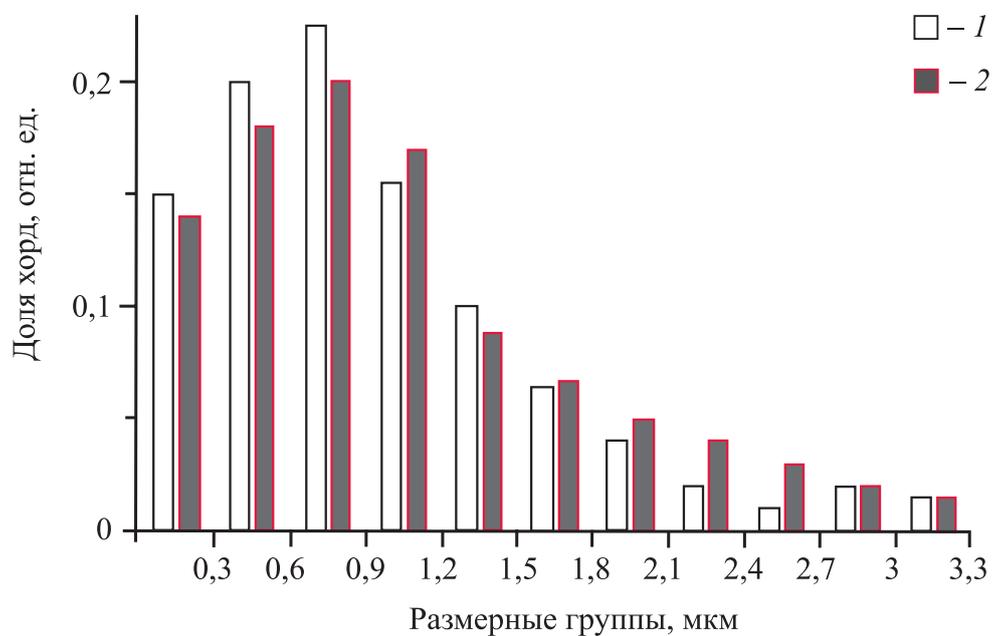


Рис. 21. Распределение хорд сечений зерен висмута (1) и олова (2) по размерным группам сплава Вi – 57 ат. % Sn после 30 ч старения

**Параметры зеренной и субзеренной структуры фольг
эвтектического сплава Bi % Sn**

Параметры микроструктуры	Время старения, ч					
	3	30	50	190	260	290
D^{Bi} , мкм	0,40	0,51	0,55	0,60	0,62	0,70
D^{Sn} , мкм	0,44	0,56	0,60	0,65	0,70	0,77
$S_{ВУГ}^{Bi}$, мкм ⁻¹	1,1	0,60	0,55	0,50	0,50	0,45
$S_{ВУГ}^{Sn}$, мкм ⁻¹	0,65	0,50	0,40	0,35	0,35	0,30
$S_{МУГ}^{Bi}$, мкм ⁻¹	0,17	0,20	0,13	0,08	0,08	0,06
$S_{МУГ}^{Sn}$, мкм ⁻¹	0,23	0,26	0,16	0,12	0,09	0,07

3.4. Физические свойства быстрозатвердевших фольг сплава Bi – 57 ат. % Sn

Измерения микротвердости H_{μ} выполнены на приборе ПМТ-3 с использованием нагрузки 10 г и времени ее выдержки 60 с. Установлено, что H_{μ} быстрозатвердевшей фольги эвтектического сплава меньше H_{μ} массивного образца, полученного при скорости охлаждения расплава $\approx 10^2$ К/с, и с увеличением времени старения при комнатной температуре увеличивается (рис. 22). Наиболее быстрое изменение микротвердости происходит в первые часы старения. Повышение температуры обработки ускоряет увеличение микротвердости, и через некоторое время наблюдается ее стабилизация [27, 32].

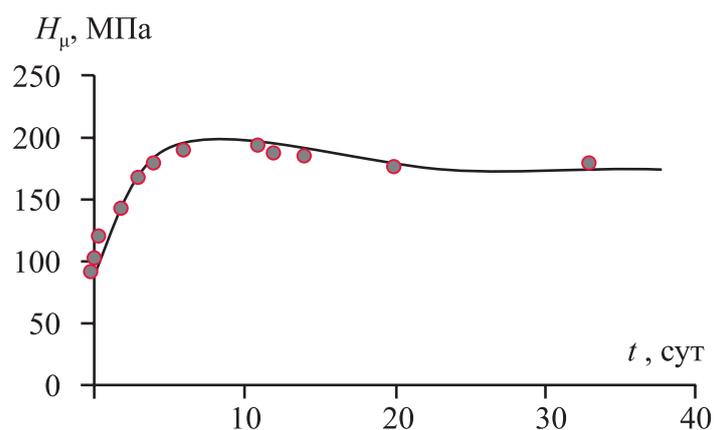


Рис. 22. Зависимости микротвердости фольги
эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn
в процессе старения при комнатной температуре

При измерении микротвердости под отпечатком алмазного индентора находится огромное количество выделений обеих фаз (рис. 23). Необходимо учесть, что отношение комнатной температуры к температуре плавления эвтектики (в абсолютной шкале температур) равно $\approx 0,71$. В этом случае границы зерен являются разупрочненными зонами и возможно зернограничное проскальзывание [54, 55]. Поэтому при измерении микротвердости общая величина деформации обусловлена как скольжением в объеме зерен, так и зернограничным проскальзыванием.

Структура границ зерен после получения фольг несовершенна. Она имеет выступы, несплошности, поры, скопления вакансий, благодаря которым легко осуществляется зернограничное проскальзывание. По этой причине микротвердость быстрозатвердевших фольг значительно меньше (≈ 2 раза) микротвердости массивных образцов, полученных при меньших скоростях охлаждения. Диффузионные процессы в сплаве улучшают структуру границ; они становятся более четкими, что затрудняет зернограничное проскальзывание и его вклад в общую величину пластической деформации. Кроме того, происходит увеличение размеров выделений фаз, уменьшение удельной поверхности межфазных и высоко- и малоугловых границ. По этим причинам наблюдается уменьшение зернограничного проскальзывания, что вызывает увеличение микротвердости фольг эвтектического сплава $Bi - 57 \text{ ат. \% Sn}$.

Кривая растяжения быстрозатвердевшей фольги эвтектического сплава $Bi - 57 \text{ ат. \% Sn}$ получена на универсальной разрывной машине Tectometric M350 – 10СТ при комнатной температуре. Скорость испытания растяжения 1 мм/мин. Обработка результатов проводилась с помощью программного обеспечения Win Test Analysis. Вид кривых растяжения представ-

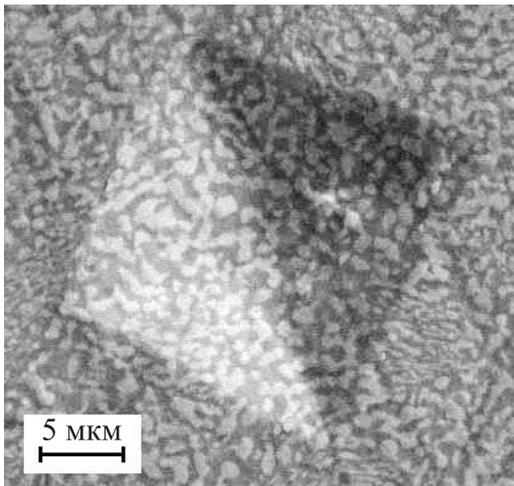


Рис. 23. Отпечаток на поверхности фольги при измерении микротвердости алмазным индентором

лен на рис. 24. Сначала наблюдается увеличение приложенной нагрузки, вызывающей растяжение образца, затем медленное уменьшение, обусловленное текучестью сплава, и быстрое уменьшение, вызванное процессами разрушения фольги. По расположению максимума определялся предел прочности $\sigma_{пр}$, а по переходу от медленного изменения нагрузки к быстрому – относительное удлинение ψ . Предел прочности и относительное удлинение фольги, определенные через 10 сут после ее изготовления, равны $\sigma_{пр} = 34 \text{ МПа}$ и $\psi = 21 \text{ \%}$. Разрушению фольг при растяжении пред-

шествовало образование трещин, размер которых постепенно увеличивался при пластической деформации. Трещины зарождались как на боковой границе фольги под разными углами к ней, так и в ее внутренней области.

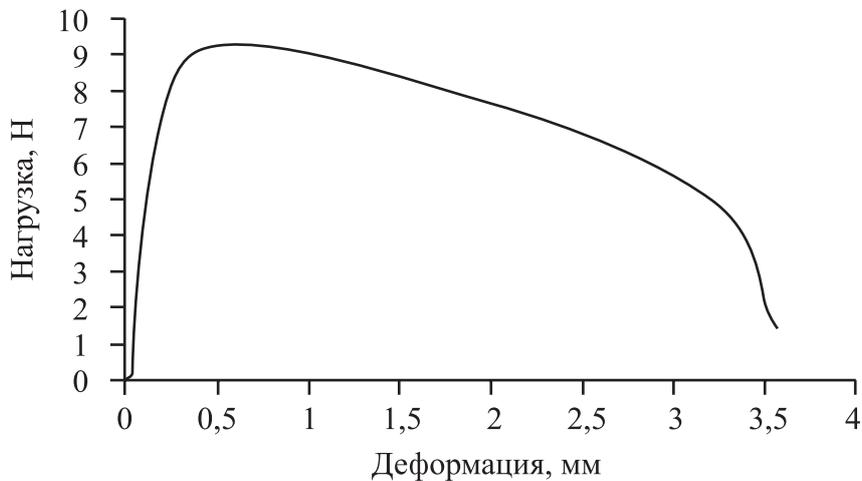


Рис. 24. Кривая растяжения фольги эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn

Проведены исследования удельного электрического сопротивления фольг эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn и сплава Bi – 50 ат. % Sn в зависимости от времени старения при комнатной температуре (рис. 25). С увеличением времени выдержки наблюдается монотонное уменьшение $\rho(t)/\rho_0$ от времени выдержки для быстрозатвердевших фольг сплавов Bi – 57 ат. % Sn и Bi – 50 ат. % Sn, что может быть обусловлено улучшением структуры границ зерен и уменьшением концентрации висмута в твердом растворе олова.

Проведены исследования удельного электросопротивления фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn, предварительно состаренного при комнатной температуре в течение 5 сут, в процессе изохронного отжига до 100 °С. Время выдержки при каждой температуре изохронного отжига составило 20 мин. Измерения удельного электросопротивления осуществлялись после 5 мин отжига. Фольга, приклеенная к стеклу, охлаждалась на воздухе. График зависимости $\rho(T)$ представлен на рис. 26. С увеличением температуры отжига происходит рост удельного электросопротивления.

Изотермический отжиг при 100 °С фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn, предварительно состаренного при комнатной температуре в течение 5 сут, в интервале времени от 0 до 160 мин также вызывает монотонное увеличение удельного электросопротивления. Измерения удельного электросопротивления осуществлялись 5 мин после отжига при каждой температуре. Дальнейший нагрев фольги не приводит к изменению удельного электросопротивления (рис. 27).

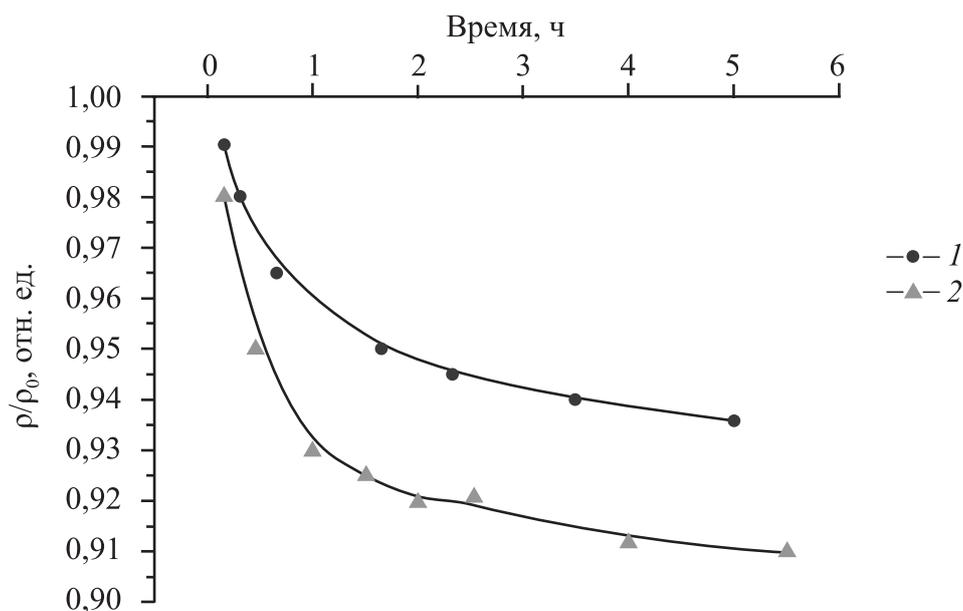


Рис. 25. Зависимость $\rho(t)/\rho_0$ от времени старения при комнатной температуре быстрозатвердевших фольг сплавов Bi – 57 ат. % Sn (1) и Bi – 50 ат. % Sn (2)

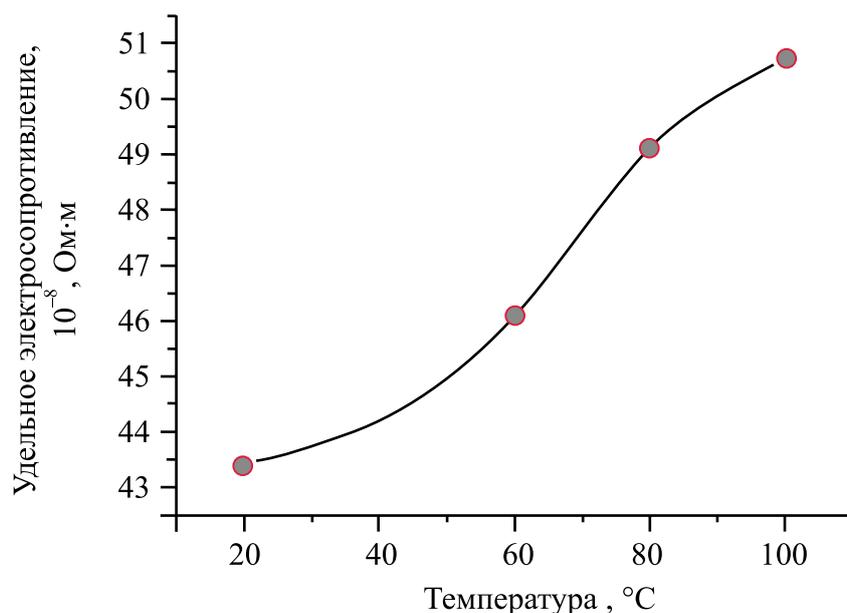


Рис. 26. Изменение удельного электросопротивления фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn, предварительно состаренного при комнатной температуре в течение 5 сут, в процессе изохронного отжига

Увеличение удельного электросопротивления фольг сплава Bi – 57 ат. % Sn при изотермическом и изохронном отжигах обусловлено увеличением концентрации висмута в олове при нагреве, а также малой выдержкой фольги после отжига перед измерением ρ . В этом случае не происходит полного

распада твердого раствора при охлаждении. Это подтверждается тем, что ρ фольг данного сплава после выдержки при температуре 80 °С и последующего охлаждения до комнатной температуры монотонно уменьшается (рис. 28).

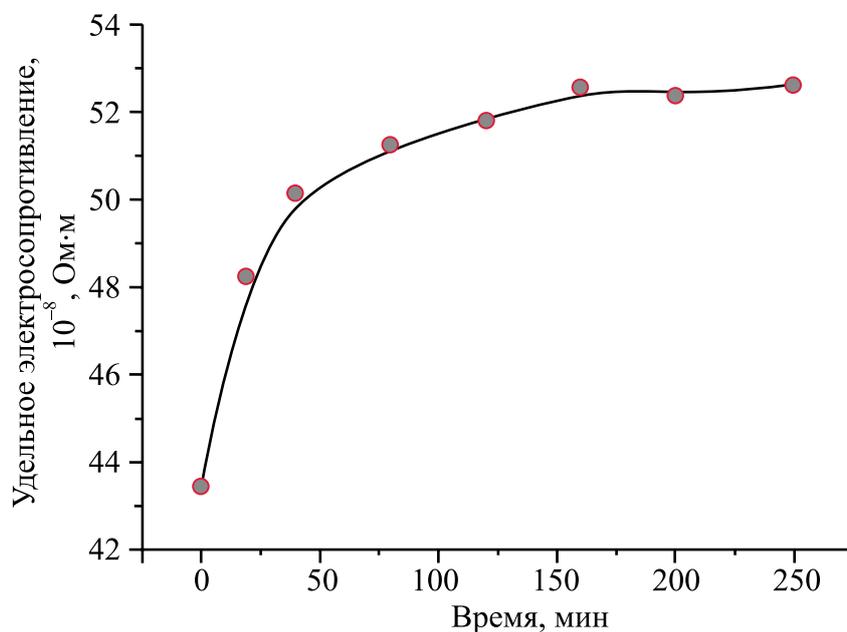


Рис. 27. Изменение удельного электросопротивления фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn, предварительно состаренного при комнатной температуре в течение 5 сут, в процессе изотермического отжига

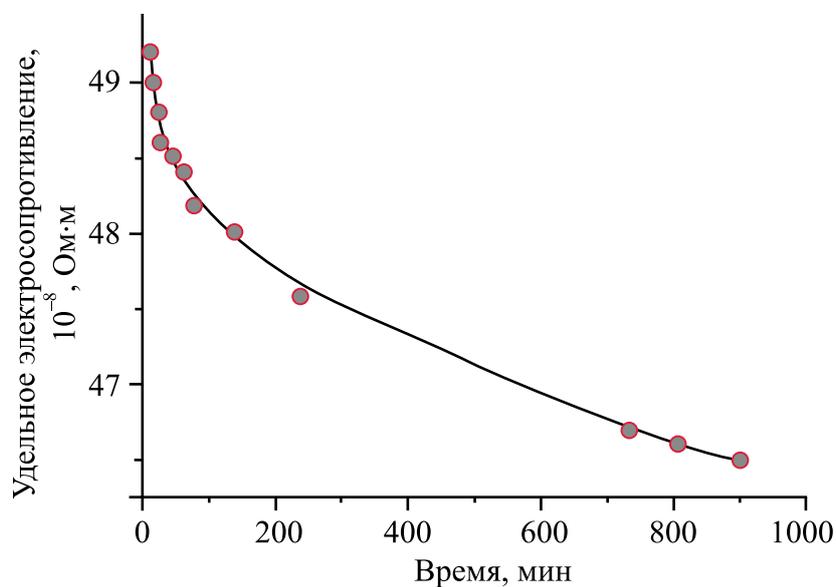


Рис. 28. Изменение удельного электросопротивления фольги сплава Bi – 57 ат. % Sn после выдержки при температуре 80 °С и последующей выдержки при комнатной температуре

Проведенный анализ экспериментальных данных показал, что изменение физических свойств быстрозатвердевших фольг эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn при старении и отжиге происходит благодаря протеканию диффузионных процессов. Повышение прочностных свойств (микротвердости, предела прочности) и уменьшение пластичности вызвано улучшением структуры границ зерен и уменьшением вклада зернограничного проскальзывания в общую величину деформации сплава. Уменьшение удельного электросопротивления при старении при комнатной температуре вызвано уменьшением концентрации висмута в олове и улучшением структуры границ фаз и зерен и уменьшением их удельной поверхности. При изотермическом и изохронном отжигах увеличение удельного электросопротивления обусловлено увеличением концентрации висмута в олове.

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги эвтектического сплава Bi – 57 ат. % Sn, а также сплавов, в которых концентрации компонентов близки к эвтектическому составу, находятся в термодинамически неустойчивом состоянии. Твердый раствор олова является пересыщенным, и его распад происходит при комнатной температуре (20 °C). Старение фольг вызывает уменьшение физического уширения дифракционных линий выделений висмута и олова, обусловленного уменьшением микродеформаций. Старение и отжиг фольг приводит к укрупнению их микроструктуры (увеличению средних хорд на сечениях фаз и зерен, уменьшению удельной поверхности межфазных границ и границ зерен и субзерен и улучшению их структуры), увеличению и уменьшению объемной доли твердых растворов олова и висмута соответственно. Структурные изменения в быстрозатвердевших сплавах при термическом воздействии вызывают увеличение микротвердости и предела прочности и уменьшение удельного электросопротивления. Текстура выделений олова и висмута фольг при старении и отжиге сохраняется.

Глава 4

ВЛИЯНИЕ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ Bi – Sn

4.1. Микроструктура быстрозатвердевших сплавов Bi – Sn – Ag

Результаты исследования микроструктуры быстрозатвердевших фольг сплавов системы Bi – 62 ат. % Sn, дополнительно легированных серебром, представлены в работе [57]. Состав сплавов определялся формулой $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0,8, 1,5$ и $3,0$ ат. %). Изображения поперечного сечения микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$, полученные через 1 и 70 ч после ее изготовления, приведены на рис. 29.

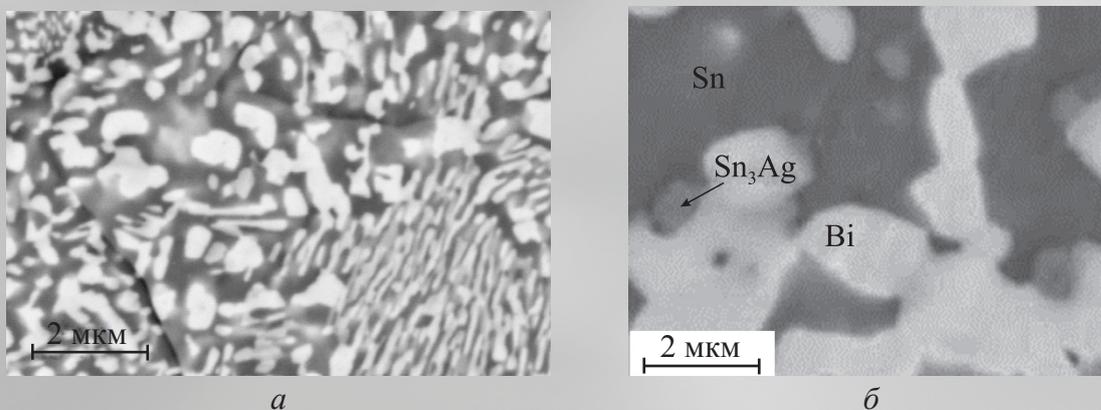


Рис. 29. Изображения микроструктуры фольги сплава $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$ через 1 (а) и 70 ч (б) после ее изготовления

Распределение интенсивностей линий висмута, олова и серебра при сканировании электронного луча вдоль линии на поверхности А фольги приведено на рис. 30. Сопоставление их с изображением поверхности фольги позволяет утверждать, что белые зоны соответствуют висмуту, черные – олову, а серые – промежуточному соединению олова и серебра. Согласно диаграмме состояния [20] и данным рентгеноструктурного анализа таким

соединением является Sn_3Ag , называемое ϵ -фазой. Расположение частиц ϵ -фазы в объеме фольги хаотично, а ее средний размер составляет 0,36 мкм.

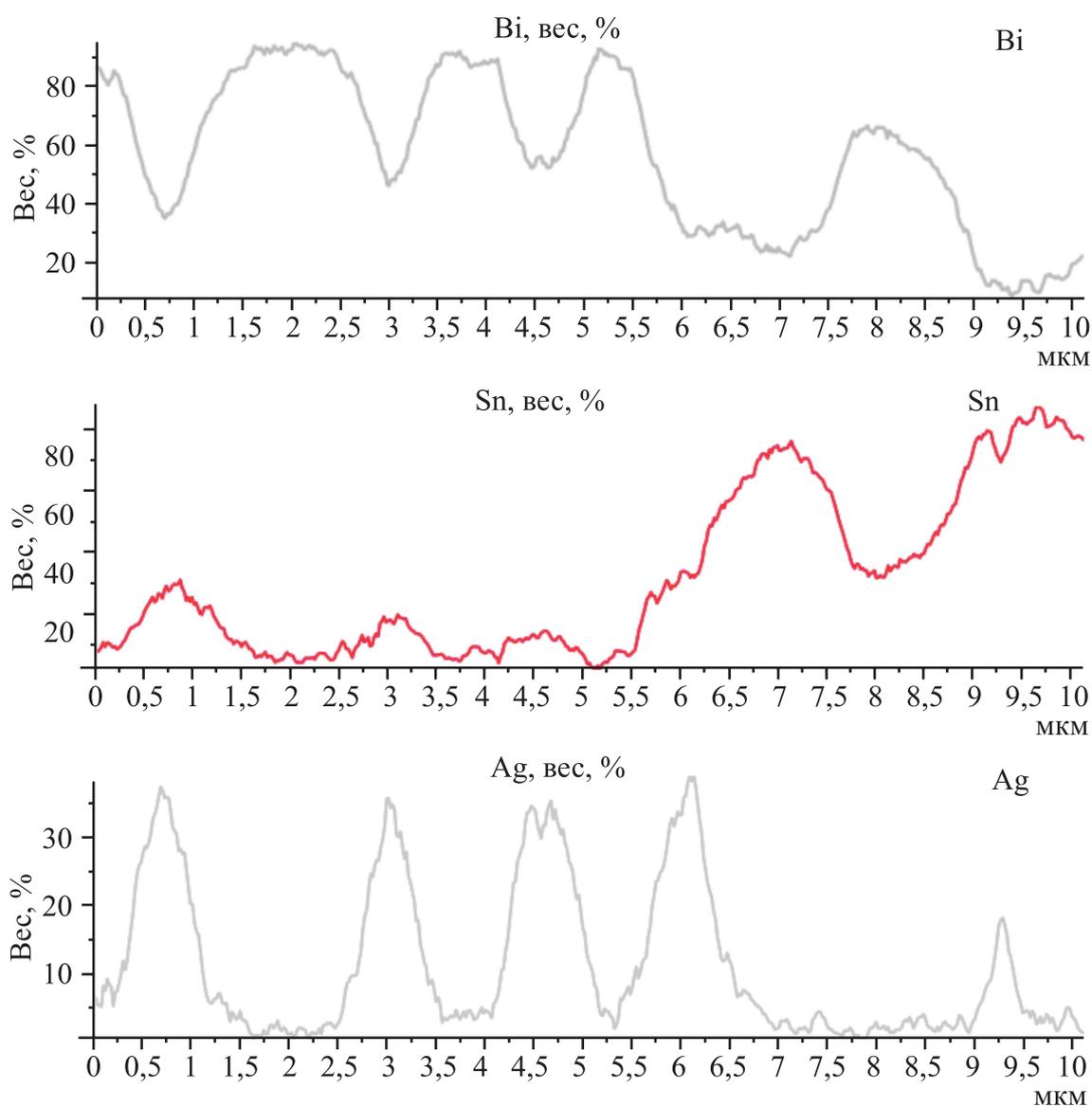
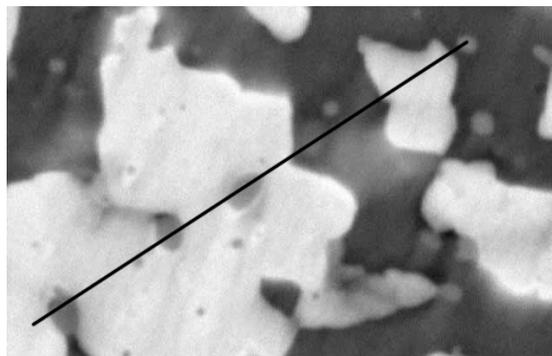


Рис. 30. Распределение интенсивностей линий висмута, олова и серебра при сканировании электронного пучка по поверхности фольги сплава $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$

Гистограмма распределения хорд случайных секущих, расположенных на сечениях висмута и олова фольги сплава $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$, по размерным группам представлена на рис. 31. Определение длин хорд проведено через 39 ч после их изготовления. Максимальная доля хорд приходится на размерную группу 0,45 ... 0,85 мкм. Максимальная длина хорд случайных секущих не превышает 6 мкм. Средние размеры хорд на сечениях выделений висмута и олова равны $d_{\text{Bi}} = 1,2$ мкм $d_{\text{Sn}} = 1,3$ мкм соответственно. Удельная поверхность межфазных границ равна $S_{\text{МФГ}} = 1,5$ мкм⁻¹.

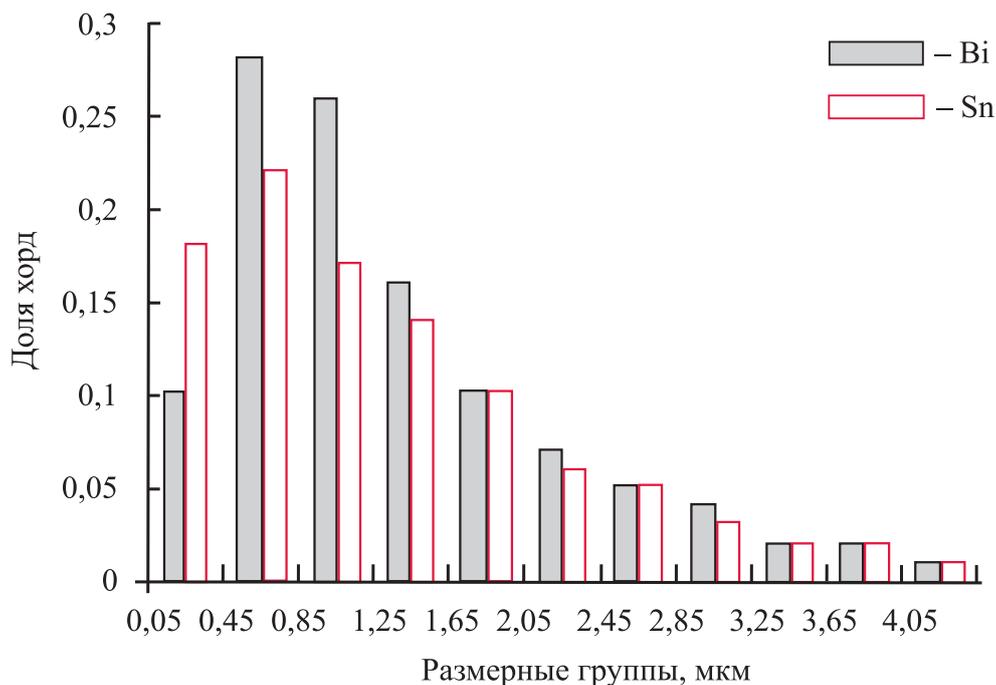


Рис. 31. Распределение длин хорд случайных секущих, расположенных на сечениях висмута и олова фольг сплава $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$, по размерным группам

Изображения зеренной структуры висмута и олова на поверхности А фольги сплава $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$, полученные через 72 ч после изготовления, приведены на рис. 32.

Толстые линии соответствуют высокоугловым границам зерен, а тонкие – малоугловым. Сечение висмута и олова может содержать несколько сечений зерен. Средние длины хорд случайных секущих на сечениях зерен висмута и олова равны $D_{\text{Bi}} = 0,56$ мкм и $D_{\text{Sn}} = 0,62$ мкм соответственно. Удельная поверхность высокоугловых границ зерен типа «грань» равна $S_{\text{БУГ}}^{\text{Bi}} = 0,60$ мкм⁻¹ и $S_{\text{БУГ}}^{\text{Sn}} = 0,46$ мкм⁻¹ соответственно. Таким образом, быстрозатвердевшие фольги сплавов $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Ag}_x$ являются микрокристаллическими. Удельная поверхность малоугловых границ в висмуте $S_{\text{МУГ}}^{\text{Bi}} = 0,13$ мкм⁻¹ и в олове $S_{\text{МУГ}}^{\text{Sn}} = 0,21$ мкм⁻¹.

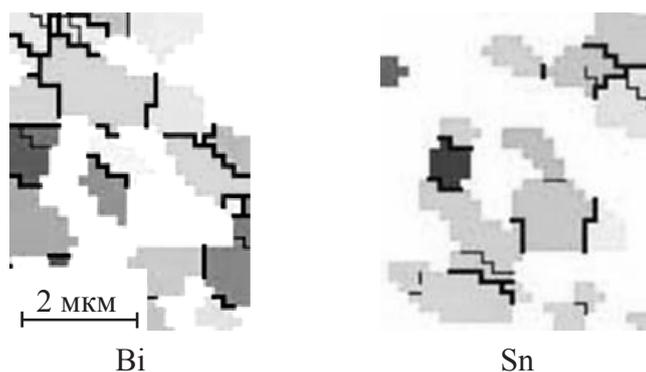


Рис. 32. Зеренная структура фольги быстрозатвердевшего сплава $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$

Формирование микроструктуры в быстрозатвердевших фольгах обусловлено значительным переохлаждением. Переохлажденный расплав является пересыщенным компонентами жидким раствором [25]. Известно [58], что в расплавах в области температур, близких к эвтектической, происходит перераспределение компонентов в результате спинодального распада. Образуются области, обогащенные компонентами, а расположение атомов характерно для кристаллических фаз данного сплава. При переохлаждении в таких областях образуются кристаллические зародыши фаз. Вследствие сильного переохлаждения расплава скорость зародышеобразования велика, что и обуславливает образование микрокристаллической зеренной структуры. Процесс образования обогащенных областей происходит случайно во всем объеме переохлажденного и пересыщенного жидкого раствора, что обуславливает макроскопически однородное распределение фаз в быстрозатвердевшем сплаве. Однородность распределения фаз в фольгах исследуемого сплава имеет важное практическое значение, например при изготовлении припоев [12].

Сплавы $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Ag}_x$ состоят из фаз, кристаллические решетки которых имеют среднюю симметрию, и характеризуются анизотропией физических свойств, поэтому физические свойства быстрозатвердевших фольг зависят в значительной мере от ориентации зерен. В связи с этим проведено исследование текстуры висмута и олова с помощью прямых полюсных фигур, используя дифракционную приставку фазового анализа. Прямые полюсные фигуры различных дифракционных линий висмута 0001 , $10\bar{1}\bar{2}$, $10\bar{1}0$ и олова 100 , 110 , 001 быстрозатвердевшего сплава $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$ получены для слоя фольги, прилегающего к кристаллизатору, и представлены на рис. 33.

В центре круга проекций располагается проекция нормали к поверхности A фольги. Максимальная плотность проекций, расположенных вблизи центра проекций, приходится на отражение от плоскостей $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута и (100) олова, что указывает на формирование текстуры $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута и (100) олова. Такая же текстура висмута и олова наблюдается и в фольгах двойной эвтектики «висмут – олово».

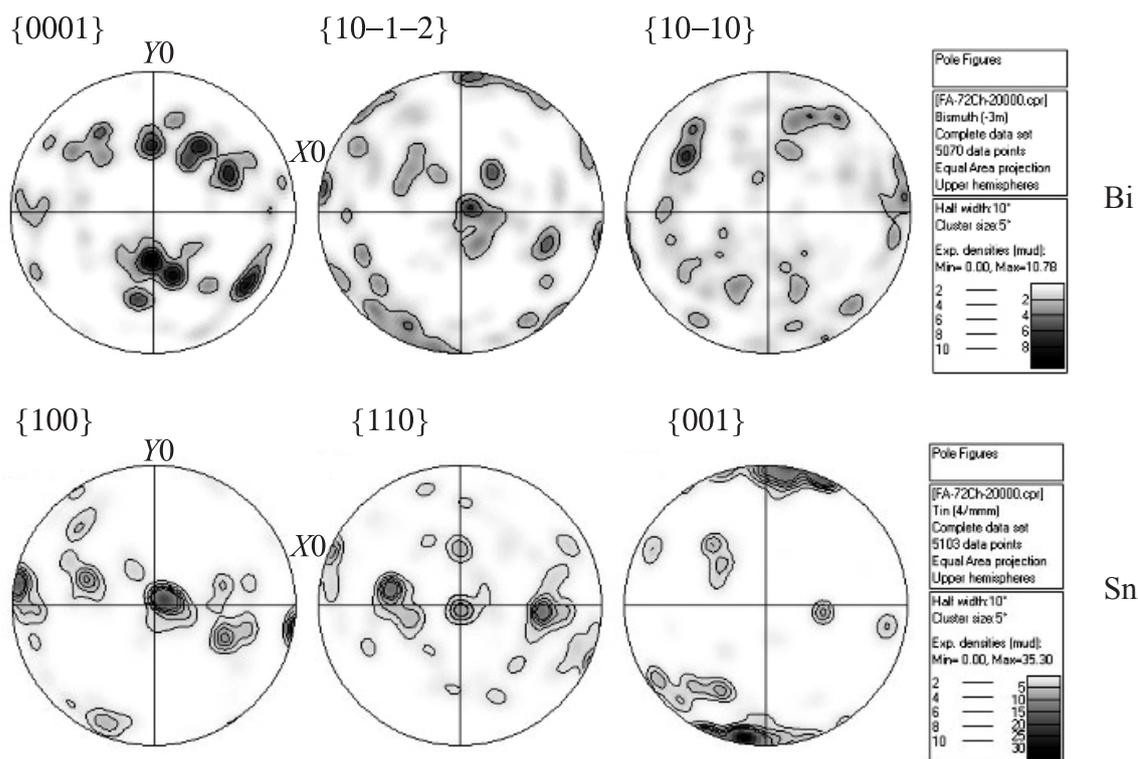


Рис. 33. Прямые полюсные фигуры висмута и олова фольги быстрозатвердевшего сплава $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$

Текстура фольг дополнительно исследовалась и с помощью рентгеноструктурного анализа, используя обратные полюсные фигуры. Полюсные плотности дифракционных линий фаз рассчитывались по методу Харриса [33]. В табл. 8 представлены значения полюсных плотностей дифракционных линий для висмута и олова быстрозатвердевших фольг сплава $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$. Изучение текстуры проведено с обеих поверхностей (*A* и *B*) фольги.

Таблица 8

Полюсные плотности дифракционных линий висмута и олова для быстрозатвердевших фольг $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$

Дифракционные линии Bi	Поверхность		Дифракционные линии Sn	Поверхность	
	<i>A</i>	<i>B</i>		<i>A</i>	<i>B</i>
$10\bar{1}\bar{2}$	4,9	3,9	200	5,4	5,1
$10\bar{1}4$	0,3	1,4	101	0,1	0,2
$11\bar{2}0$	0,2	0,8	220	0,2	1,2
$20\bar{2}0$	0,2	0,5	210	0,1	0,1
$20\bar{2}2$	0,1	0,3	301	0,2	0,3
$21\bar{3}0$	1,8	0,6	112	0,0	0,0
$21\bar{3}0$	0,3	0,1	—	—	—
0009	0,1	0,4	—	—	—

Наибольшие значения полюсных плотностей принадлежат дифракционным линиям $10\bar{1}\bar{2}$ висмута 100 олова. Рентгеноструктурный метод также подтверждает формирование текстуры ($10\bar{1}\bar{2}$) висмута и (100) олова в быстрозатвердевших фольгах сплавов $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Ag}_x$. В слое, прилегающем к поверхности *A*, на долю ориентировки ($10\bar{1}\bar{2}$) приходится около 60 % объема висмута и на долю ориентировки (100) приходится около 90 % объема олова. В слое, прилегающем к поверхности *B*, наблюдается менее выраженная текстура висмута и олова. Образование текстуры ($10\bar{1}\bar{2}$) висмута обусловлено ориентацией ковалентных сил связей между атомами висмута по отношению к направлению теплового потока. Формирование текстуры (100) олова наблюдалось ранее в быстрозатвердевших фольгах чистого олова и его сплавах и вызвано преимущественным ростом зерен, у которых наиболее плотноупакованные плоскости располагаются перпендикулярно тепловому потоку [59]. Аналогичные текстуры наблюдаются и в сплавах, содержащих 0,8 и 1,5 ат. % Ag.

Исследована зависимость микротвердости фольг сплавов $(\text{Bi-Sn})_{98,5}\text{Ag}_{1,5}$ и $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$ от времени выдержки при комнатной температуре (рис. 34). Микротвердость сплава, содержащего 1,5 ат. % Ag, увеличивается, а сплава, содержащего 3 ат. % Ag, уменьшается при старении при комнатной температуре.

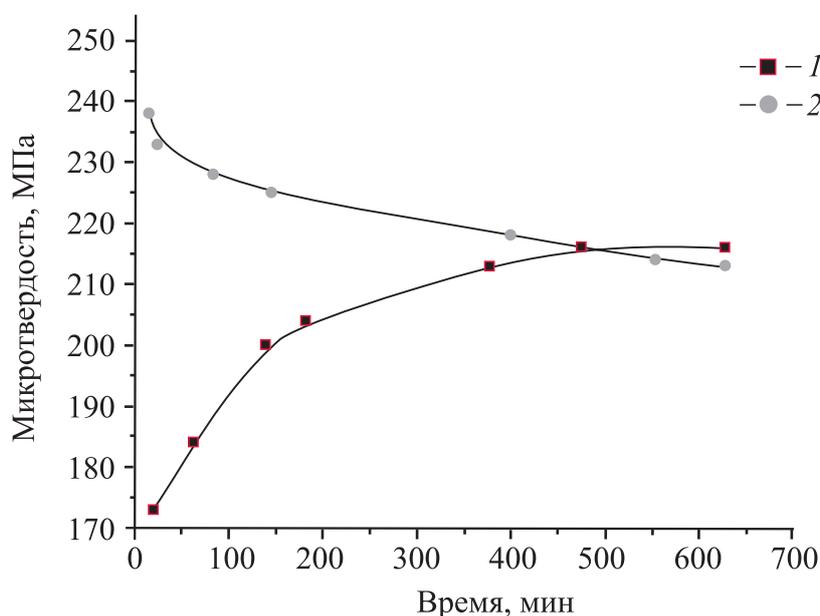


Рис. 34. Зависимость микротвердости фольги сплавов $(\text{Bi-Sn})_{98,5}\text{Ag}_{1,5}$ (1) и $(\text{Bi-Sn})_{97}\text{Ag}_3$ (2) от времени выдержки при комнатной температуре

Графики зависимости $H_{\mu}(t)$ фольг сплавов, содержащих серебро, расположены выше аналогичного графика фольги эвтектики «висмут – олово». По-

этому наличие дисперсных выделений фазы Ag_3Sn в сплаве $\text{Bi} - \text{Sn}$ приводит к увеличению микротвердости из-за того, что дисперсные выделения данной фазы, будучи расположенными на межфазных границах и межзеренных границах, сдерживают зернограничное проскальзывание и тем самым увеличивают микротвердость. Выдержка при комнатной температуре, при которой активно протекают диффузионные процессы, приводит к укрупнению частиц Ag_3Sn , что ослабляет их роль в торможении границ зерен и приводит к усилению роли зернограничного проскальзывания и уменьшению микротвердости фольги сплава, содержащего 3 ат. % Ag . В фольге сплава, содержащего 1,5 ат. % Ag , укрупнение частиц Ag_3Sn будет способствовать улучшению структуры границ зерен и увеличению микротвердости.

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги сплавов $(\text{Bi}-\text{Sn})_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0,8 - 3,0$) состоят из трех фаз: висмута, олова и Sn_3Ag . Средние длины хорд секущих на сечениях этих фаз не превышают 1 мкм, а удельная поверхность межфазной границы достигает значения $1,5 \text{ мкм}^{-1}$. Фольги имеют микрокристаллическую структуру. В фольгах формируются текстуры $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута и (100) олова. Изменение микротвердости фольг сплавов при старении зависит от концентрации серебра.

4.2. Структура быстрозатвердевших сплавов «висмут – олово», дополнительно легированных индием

Сплавы $\text{Sn}_{64}\text{Bi}_{33}\text{In}_{2,6}$ и $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$ (числа указывают концентрацию компонентов в ат. %) изготовлены сплавлением компонентов, чистота которых не хуже 99,99 %, в кварцевой ампуле. Изображение микроструктуры поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги

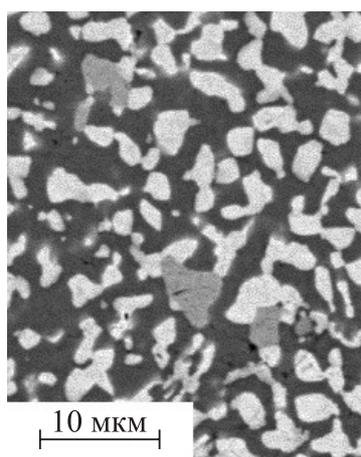


Рис. 35. Микроструктура быстрозатвердевшей фольги сплава $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$

полученное через 55 ч после ее изготовления, представлено на рис. 35. Наблюдаются белые, черные и серые участки.

Распределение интенсивностей олова, висмута и индия при сканировании электронного луча по поверхности фольги сплава $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$ приведено на рис. 36. Пики интенсивности линии висмута, олова и индия соответствуют белым, черным и серым участкам изображения микроструктуры. При рентгенофазовом анализе наблюдаются дифракционные отражения висмута $(10\bar{1}\bar{2}, 10\bar{1}\bar{4}, 11\bar{2}0$ и др.), олова $(200, 101, 220$ и др.) и ϵ -фазы $(111, 200, 102$ и др.). Таким образом, быстрозат-

вердевший сплав состоит из трех фаз: твердых растворов висмута, олова (в дальнейшем висмута и олова) и ϵ -фазы.

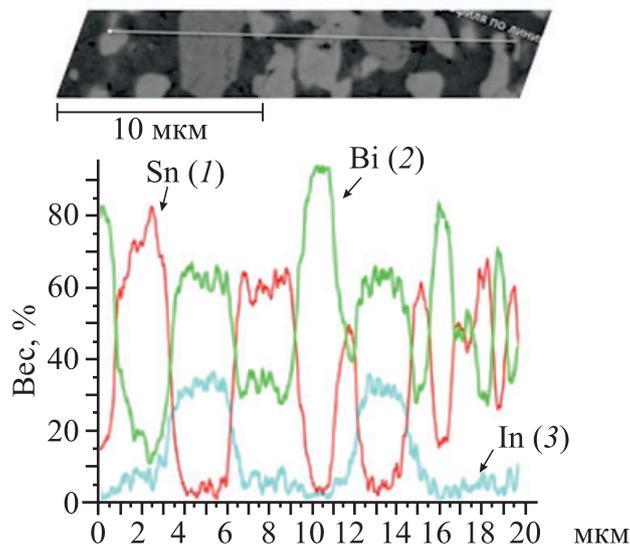


Рис. 36. Распределение интенсивности олова (1), висмута (2) и индия (3) при сканировании электронного луча по поверхности фольги сплава $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$

Распределение хорд случайных секущих, расположенных на сечениях олова и висмута фольги сплава $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$, по размерным группам приведено на рис. 37. Максимумы распределений длин хорд приходятся на вторую группу 0,5 ... 1,0 мкм. Максимальные длины хорд на сечениях олова и висмута достигают 6 и 4 мкм соответственно. Средние значения хорд $d_{\text{Sn}} = 1,5$ и $d_{\text{Bi}} = 1,0$ мкм соответственно (табл. 9). Выделения ϵ -фазы являются дисперсными, средний размер их сечений равен 0,6 мкм, объемная доля не превышает 6 %, и располагаются в выделениях олова и висмута, а также на их межфазной границе. С увеличением концентрации индия в тройных сплавах средний размер хорд висмута и олова увеличивается, а удельная поверхность межфазной границы «жидкость – кристалл» уменьшается.

Таблица 9

Параметры микроструктуры быстрозатвердевших фольг сплавов $\text{Sn}_{64}\text{Bi}_{33}\text{In}_{2,6}$ и $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$

Сплав	Параметры микроструктуры		
	d_{Sn} , мкм	d_{Bi} , мкм	S , мкм^{-1}
$\text{Sn}_{64}\text{Bi}_{33}\text{In}_{2,6}$	1,0	0,9	2,1
$\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$	1,5	1,0	1,5

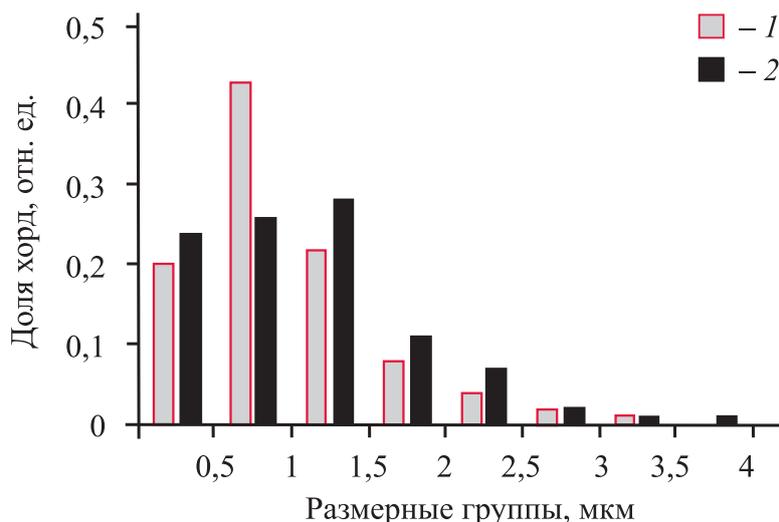


Рис. 37. Распределение хорд случайных секущих, расположенных на сечениях висмута (1) и олова (2), по размерным группам

Проведены исследования параметров микроструктуры сплава $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$ в зависимости от расстояния до поверхности фольги, контактирующей с кристаллизатором (рис. 38). Значения параметров микроструктуры определялись в слоях толщиной 4–5 мкм, длиной 26 мкм и параллельных поверхности фольги.

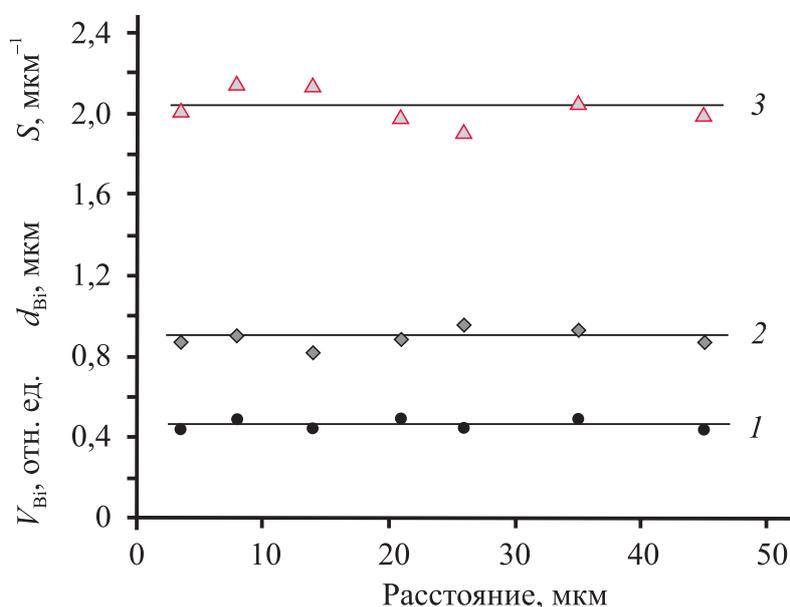


Рис. 38. Зависимости объемной доли V_{Bi} , (1), d_{Bi} (2) и S (3) от поверхности быстрозатвердевшей фольги сплава $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$

Изменения объемной доли висмута V_{Bi} , средней длины хорд d_{Bi} и удельной поверхности межфазной границы S не превышают погрешности их измерения. Вместе с тем известно [60, 61], что при высокоскоростной кри-

сталлизации сплавов с небольшой концентрацией легирующих элементов формируется неоднородная структура сплава. Такое различие в распределении выделений фаз вызвано действием различных механизмов распада переохлажденных пересыщенных жидких растворов. Концентрация олова и висмута в исследуемых сплавах близка к составу эвтектического сплава. Исследуемые переохлажденные жидкие растворы являются пересыщенными, и их спинодальный распад происходит во всем объеме расплава в результате огромного количества малых концентрационных флуктуаций, образуя обогащенные области того или другого компонента. В этих областях образуются центры зарождения и роста кристаллических фаз. Так как при спинодальном распаде происходит однородное распределение обогащенных областей, то это вызывает формирование однородной структуры. В случае сплавов с небольшой концентрацией легирующих элементов переохлажденный пересыщенный жидкий раствор распадается в результате появления редких больших флуктуаций состава. Затвердевание сильно переохлажденного слоя расплава, прилегающего к кристаллизатору, приводит к выделению теплоты, которая вызывает резкое уменьшение переохлаждения последующих слоев и, соответственно, формирование неоднородной структуры по сечению фольги.

Результаты исследования микротвердости фольг, содержащих 2,6 и 5,4 ат. % индия, представлены на рис. 39. С увеличением времени старения при комнатной температуре наблюдается монотонное увеличение H_{μ} . Как и в двойном эвтектическом сплаве «висмут – олово», увеличение микротвердости обусловлено улучшением структуры межзеренных границ, уменьшением их удельной поверхности, а также укрупнением дисперсных выделений ϵ -фазы.

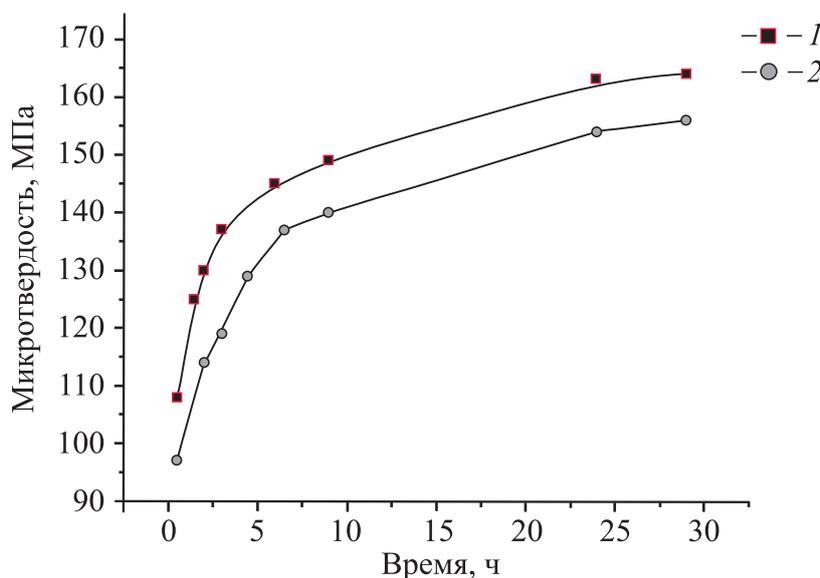


Рис. 39. Зависимость микротвердости фольг сплавов $\text{Sn}_{64}\text{Bi}_{33}\text{In}_{2,6}$ (1) и $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$ (2) от времени старения при комнатной температуре

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги сплавов $\text{Sn}_{64}\text{Bi}_{33}\text{In}_{2,6}$ и $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$ состоят из твердых растворов висмута и олова и ϵ -фазы. Дополнительное легирование сплава «висмут – олово» индием вызывает укрупнение микроструктуры. Выделения висмута и олова распределены однородно в фольге сплавов. Старение фольг при комнатной температуре вызывает увеличение микротвердости.

4.3. Микроструктура и микротвердость быстрозатвердевшего сплава $\text{Bi} - 52 \text{ ат. \% Sn}$, дополнительно легированного свинцом

Сплавы ($\text{Bi} - 52 \text{ ат. \% Sn}$) – $x \text{ ат. \% Pb}$ (в дальнейшем $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Pb}_x$, $x = 1,7; 3,5 \text{ и } 7,0 \text{ ат. \%}$) изготовлены из компонентов, чистота которых выше 99,99. Сторона фольги *A*, находящаяся в контакте с кристаллизатором при затвердевании, имеет зеркальный вид. Противоположная сторона фольги *B* имеет бугристую структуру, на ней наблюдаются выступы и впадины. На дифрактограмме быстроохлажденных сплавов $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Pb}_x$ наблюдаются дифракционные линии висмута ($10\bar{1}2$, $10\bar{1}4$, $20\bar{2}0$ и др.), β -олова (200 , 101 , 200 и др.) и ϵ -фазы (Pb_2Bi) ($10\bar{1}0$, 0002 , $10\bar{1}1$ и др.). Таким образом, исследуемые быстроохлажденные сплавы $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Pb}_x$, ($x = 1,7; 3,5 \text{ и } 7,0$) являются трехфазными.

Изображение микроструктуры быстроохлажденного сплава $(\text{Bi-Sn})_{93}\text{Pb}_7$ приведено на рис. 40. Наблюдаются белые, серые и черные области. Рентгеноспектральный анализ показал, что черные области соответствуют олову, серые – висмуту, белые – ϵ -фазе.

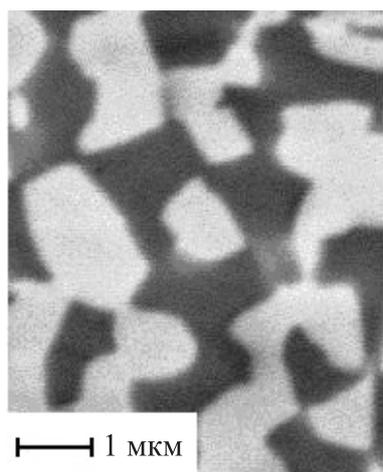


Рис. 40. Микроструктура быстроохлажденного сплава $(\text{Bi-Sn})_{93}\text{Pb}_7$

Значения объемной доли олова V_{Sn} и удельной поверхности межфазной границы олова с висмутом и ϵ -фазой S_{Sn} измерены методом случайных секущих. Проведено определение V_{Sn} и S_{Sn} сплава $(\text{Bi-Sn})_{93}\text{Pb}_7$ в слоях фольги, параллельных ее поверхности. Толщины и длины слоев равны 3 и 27 мкм соответственно, а само изображение поперечного сечения фольги получено через 1 сут после ее изготовления. Графики зависимостей $V_{\text{Sn}}(x)$ и $S_{\text{Sn}}(x)$ от расстояния слоев x до поверхности фольги *A* представлены на рис. 41. В пределах погрешностей измерения данные параметры остаются постоянными по мере увеличения x , т. е. по мере перемещения фронта кристаллиза-

ции от поверхности *A* к поверхности *B* сплава $(\text{Bi-Sn})_{93}\text{Pb}_7$, что указывает на однородное распределение фаз в быстроохлажденном сплаве. Образование такой структуры обусловлено тем, что сверхвысокие скорости охлаждения жидкой фазы приводят к ее значительному переохлаждению. Переохлажденный расплав является пересыщенным жидким раствором. Известно, что в расплавах в области температур, близких к эвтектическим, образуются в результате спинодального распада кластеры со структурой, близкой к структуре кристаллических фаз, существующих в данной системе. Кластеры при температурах ниже эвтектической температуры растут со временем, а затем превращаются в зародыши кристаллических фаз. Так как процесс образования кластеров происходит случайно во всем объеме переохлажденного и пересыщенного жидкого раствора, то это обуславливает однородность распределения кристаллических фаз в быстроохлажденном сплаве. Однородность распределения фаз в фольгах имеет важное практическое значение, например при изготовлении припоев, а также элементов различных технических устройств.

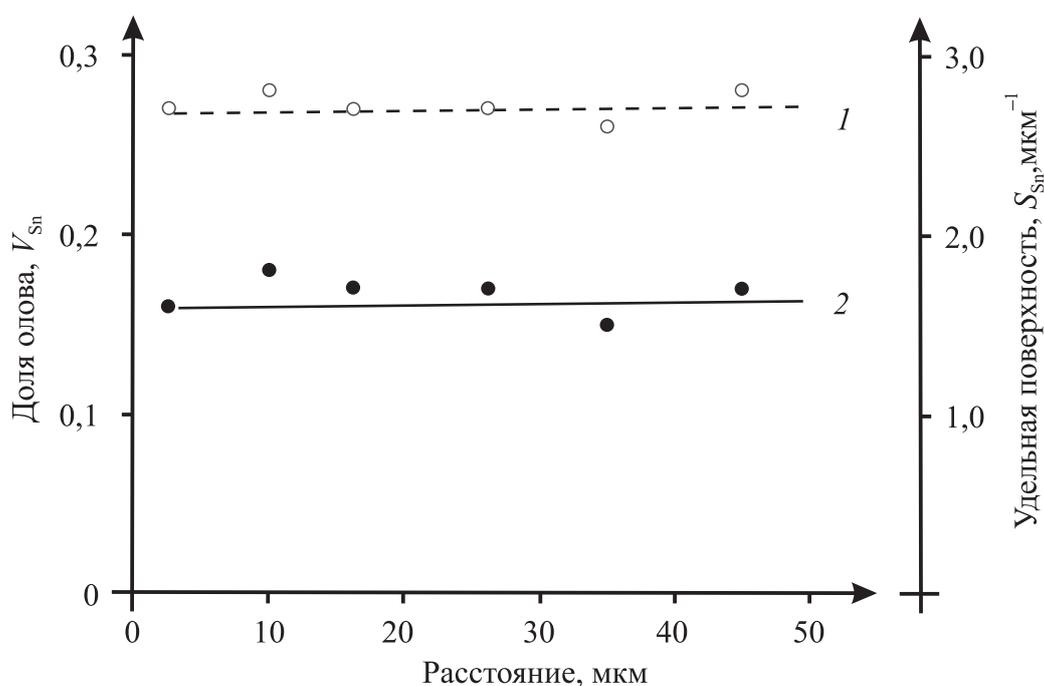


Рис. 41. Зависимости V_{Sn} (1) и S_{Sn} (2) от расстояния до поверхности *A* быстроохлажденного сплава $(\text{Bi-Sn})_{93}\text{Pb}_7$

Распределение хорд случайных секущих, находящихся на сечениях олова, по размерным группам для сплава $(\text{Bi-Sn})_{98,5}\text{Pb}_{1,5}$ представлено на рис. 42. Измерения проведены через 1 сут после получения фольги. Наибольшая доля хорд приходится на минимальную группу от 0,1 до 0,5 мкм. Средняя длина хорд $d_{\text{Sn}} = 0,52$ мкм. Аналогичные гистограммы наблюдаются и для сплавов, содержащих 3,5 и 7,0 ат. % Pb.

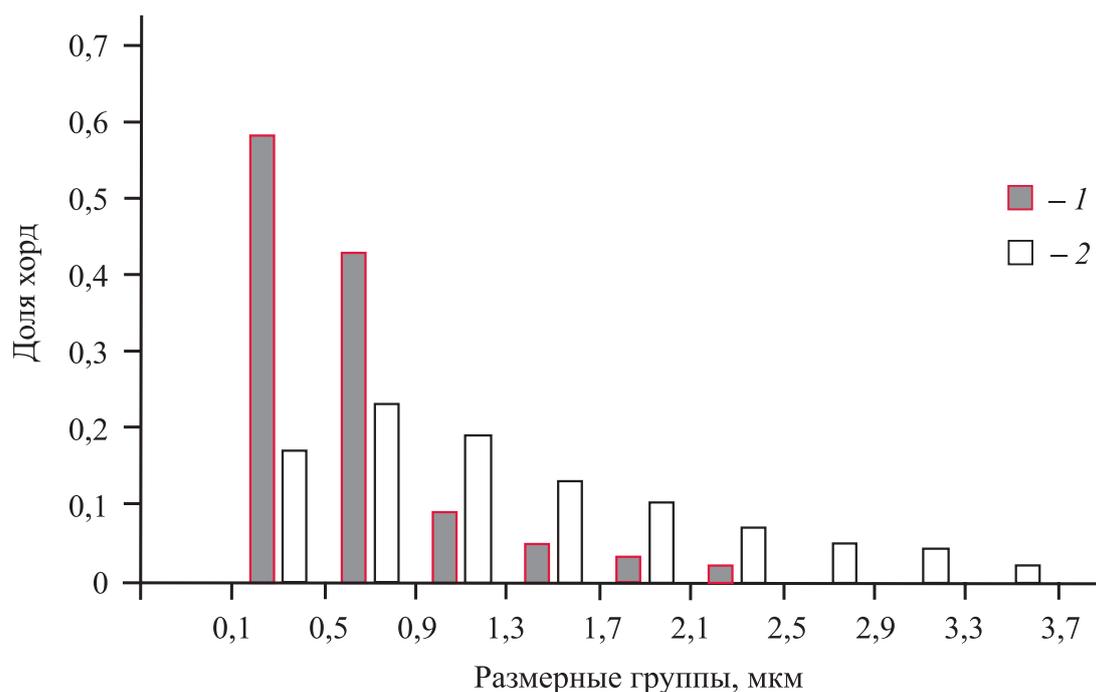


Рис. 42. Гистограмма распределения хорд случайных секущих на выделениях олова сплава $(\text{Bi-Sn})_{98,5}\text{Pb}_{1,5}$ через 1 (1) и 11 (2) сут после ее изготовления

Концентрация свинца в исследуемых сплавах влияет на параметры микроструктуры фольг. На рис. 43 представлены зависимости V_{Sn} , d_{Sn} и S_{Sn} от концентрации свинца (измерения проведены через 1 сут после изготовления фольг). С увеличением концентрации свинца объемная доля олова и средняя длина хорд возрастают, а удельная поверхность межфазной границы олова убывает.

Фазы сплавов $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Pb}_x$ обладают анизотропией физических свойств. Поэтому физические свойства исследуемых сплавов зависят от кристаллографической ориентации зерен. Исследование текстуры фольг проведено через 1 сут после их изготовления. Полусные плотности дифракционных линий фаз, входящих в состав сплавов, представлены в табл. 10. Максимальные значения полусных плотностей принадлежат дифракционным линиям $10\bar{1}\bar{2}$ висмута, 200 олова и $10\bar{1}0$ ϵ -фазы. Таким образом, в быстроохлажденных фольгах сплавов формируются текстуры $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута, (100) олова и $(10\bar{1}0)$ ϵ -фазы. Формирование текстуры $(10\bar{1}\bar{2})$ в висмуте обусловлено ориентацией ковалентных сил связей по отношению направления теплового потока. Формирование текстуры (100) наблюдалось ранее в фольгах чистого олова и его сплавах. Ее образование вызвано преимущественным ростом зерен, у которых наиболее плотноупакованные плоскости располагаются перпендикулярно тепловому потоку.

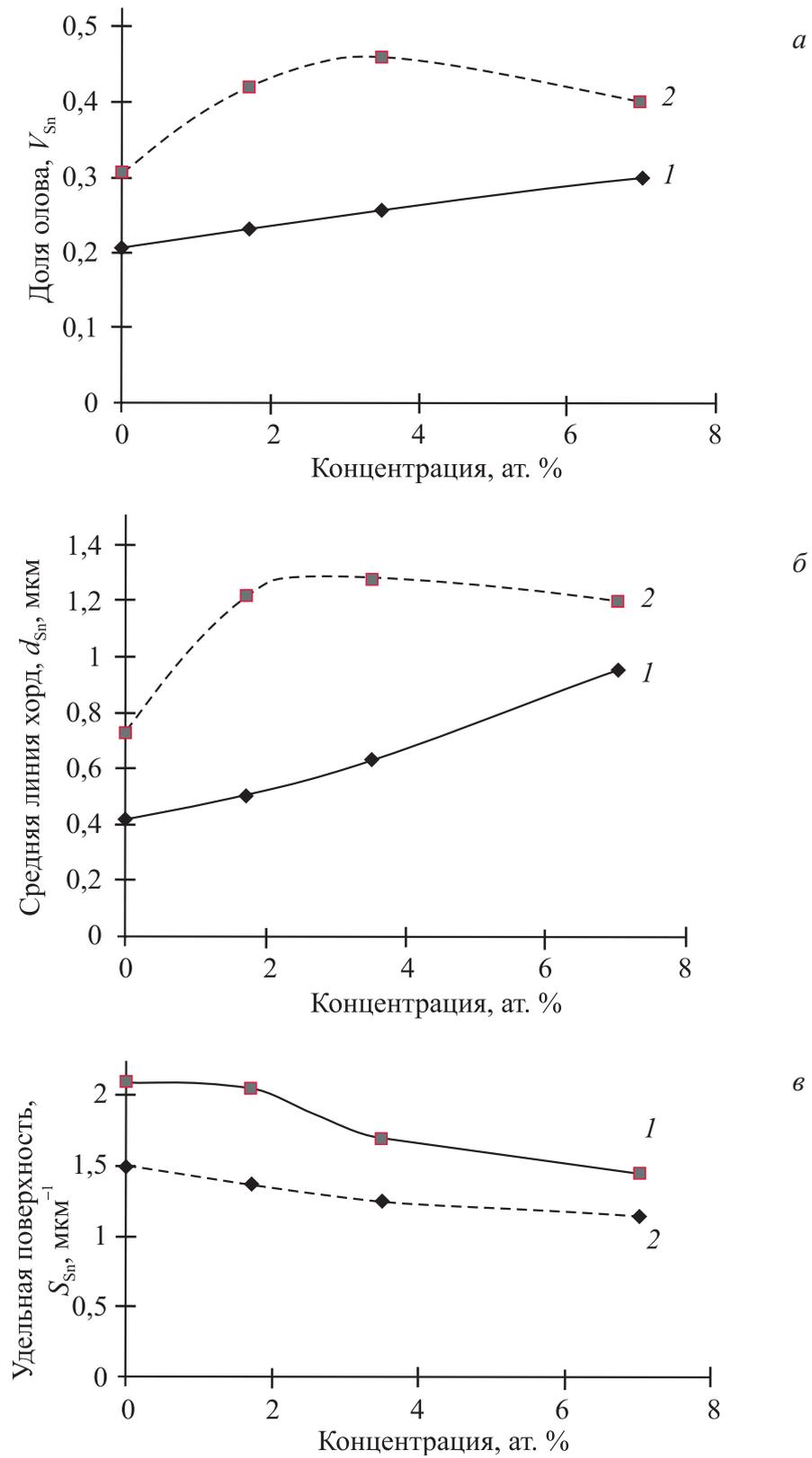


Рис. 43. Зависимости V_{Sn} (а), d_{Sn} (б) и S_{Sn} (в) от концентрации свинца в сплавах $(Bi-Sn)_{100-x}Pb_x$ через 1 (1) и 11 (2) сут после изготовления фольг

**Значения полюсных плотностей дифракционных линий фаз,
входящих в состав быстроохлажденных фольг сплавов $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Pb}_x$**

Фаза	Дифракционные линии	Концентрация свинца, мас. %		
		1,7	3,5	7
Bi	$10\bar{1}\bar{2}$	4,5	4,9	5,8
	$10\bar{1}\bar{4}$	0,3	0,7	0,3
	$11\bar{2}\bar{2}$	0,1	0,5	0,3
	$20\bar{2}\bar{0}$	0,2	0,3	0,2
	$20\bar{2}\bar{2}$	0,2	0,3	0,5
	$21\bar{3}\bar{0}$	0,4	0,5	0,3
	$21\bar{3}\bar{2}$	0,1	0,2	0,3
	0009	0,1	0,6	0,3
Sn	200	5,3	4,6	5,4
	101	0,3	0,4	0,1
	220	0,2	0,3	0,2
	211	0,1	0,4	0,1
	301	0,1	0,2	0,2
	112	0,0	0,1	0,0
ε-фаза	$10\bar{1}\bar{0}$	3,5	3,2	3,7
	0002	1,4	0,8	0,4
	$10\bar{1}\bar{1}$	0,4	0,8	0,4
	$10\bar{1}\bar{2}$	0,2	0,3	0,1
	$11\bar{2}\bar{0}$	0,3	0,1	0,1
	$20\bar{2}\bar{1}$	0,3	0,3	0,5

Быстроохлажденные сплавы $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Pb}_x$ находятся в неустойчивом термодинамическом состоянии. Их выдержка при комнатной температуре вызывает укрупнение выделений фаз (рис. 43), как показали исследования поперечного сечения фаз. Так, после выдержки при комнатной температуре в течение 11 сут фольги сплава $(\text{Bi-Sn})_{98,5}\text{Pb}_{1,5}$ доля хорд случайных секущих в минимальной размерной группе уменьшается более чем в три раза, а в остальных размерных группах увеличивается по сравнению со временем выдержки в течение 1 сут. Укрупнение структуры быстроохлажденных сплавов является энергетически выгодным, так как сопровождается уменьшением удельной поверхности межфазных границ (рис. 44). Различия в структуре быстроохлажденных фольг и массивных образцов, полученных при скоро-

сти охлаждения 10^2 К/с, приводит к различию их физических свойств. Микротвердость фольг сплава $(\text{Bi-Sn})_{96,5}\text{Pb}_{3,5}$, измеренная через 30 мин после ее изготовления, равна 50 МПа. Выдержка при комнатной температуре приводит к монотонному увеличению микротвердости (рис. 44). Такое поведение микротвердости быстроохлажденных сплавов объясняется формированием неустойчивой дисперсной структуры в фольгах при затвердевании в сильно неравновесных условиях. В этом случае границы фаз и зерен крайне несовершенны и являются разупрочненными зонами [55, 56]. Пластическая деформация таких сплавов при температурах выше $0,5 T_m$ (T_m – температура плавления сплава по шкале Кельвина) обусловлена как скольжением дислокаций внутри зерен, так и значительным зернограницным проскальзыванием, что и приводит к понижению их прочностных и повышению пластических характеристик. Диффузионные процессы вызывают улучшение структуры границ зерен, уменьшают их удельную поверхность, укрупнение выделений ε -фазы, что приводит к росту микротвердости при старении.

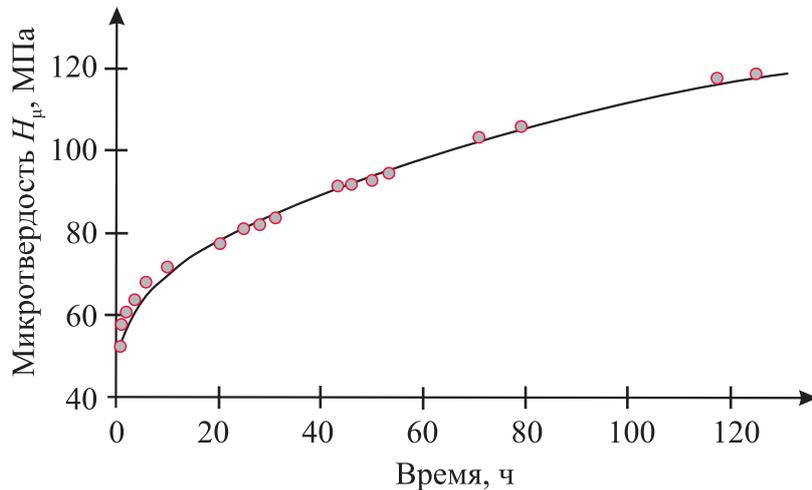


Рис. 44. Зависимость микротвердости фольги сплава $(\text{Bi-Sn})_{96,5}\text{Pb}_{3,5}$ от времени выдержки при комнатной температуре

Таким образом, быстроохлажденные сплавы $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Pb}_x$ ($x = 1,7 \dots 7$) состоят из висмута, β -олова и ε -фазы. Выделения олова распределены однородно в фольгах сплавов, что важно при изготовлении из них припоев, прокладок вакуумных систем. Свинец в тройных сплавах вызывает увеличение объемной доли олова, средней длины хорд случайных секущих на его сечениях и уменьшение удельной поверхности межфазной границы олова. В фазах фольг образуются текстуры $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута, (100) олова и $(10\bar{1}0)$ ε -фазы. Выдержка быстроохлажденных сплавов при комнатной температуре вызывает усовершенствование границ зерен, огрубление их микроструктуры и увеличение микротвердости.

4.4. Влияние легирования сурьмой на микроструктуру, микротвердость и стабильность быстрозатвердевшего сплава Bi – 60 ат. % Sn

Бинарный сплав Bi – 60 ат. % Sn легировался сурьмой, концентрация x которой равна 0,6; 1,2; 2,4 и 4,8 ат. %. В дальнейшем сплавы обозначены $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0,6; 1,2; 2,4$ и $4,8$). На дифрактограммах быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Sb}_x$ обнаружены дифракционные линии олова (200, 101, 220 и др.) и висмута ($10\bar{1}2$, $10\bar{1}4$, $11\bar{2}0$ и др.). Кроме того, на дифрактограммах фольг сплавов, содержащих 2,4 и 4,8 ат. % Sb, обнаружены дополнительно слабоинтенсивные дифракционные линии 200, 222 и 400 соединения SnSb, а сплава, содержащего 1,2 ат. % Sb, дополнительно наблюдалась только дифракционная линия 200 фазы SnSb [16].

Изображение микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава $(\text{Sn-Bi})_{95,2}\text{Sb}_{4,8}$, полученное через 24 ч после изготовления фольги, представлено на рис. 45. Наблюдаются светлые и темные области. Распределение интенсивности линий $L_{\alpha 1}$ олова, $M_{\alpha 1}$ висмута и $L_{\alpha 1}$ сурьмы, полученное с помощью рентгеноспектрального микроанализа, представлено на рис. 46. Установлено, что белые области соответствуют висмуту, а темные – олову. Интенсивность распределения линии $L_{\alpha 1}$ сурьмы на выделениях висмута более слабая, чем на выделениях олова. Кроме того, максимумы распределения линии $L_{\alpha 1}$ сурьмы расположены в той области, которая соответствует выделениям олова, что свидетельствует о преимущественном нахождении сурьмы в виде частиц фазы SnSb в олове.

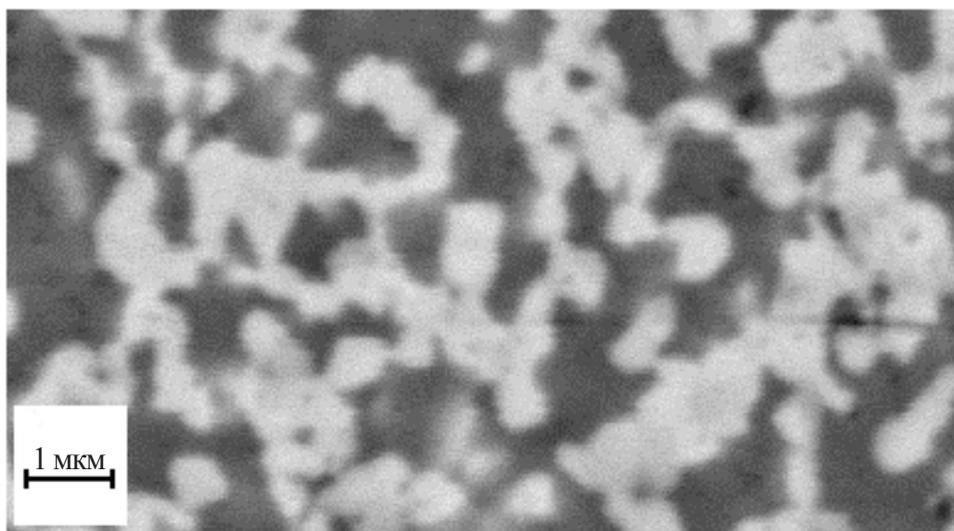


Рис. 45. Микроструктура поперечного сечения фольги сплава $(\text{Sn-Bi})_{95,2}\text{Sb}_{4,8}$

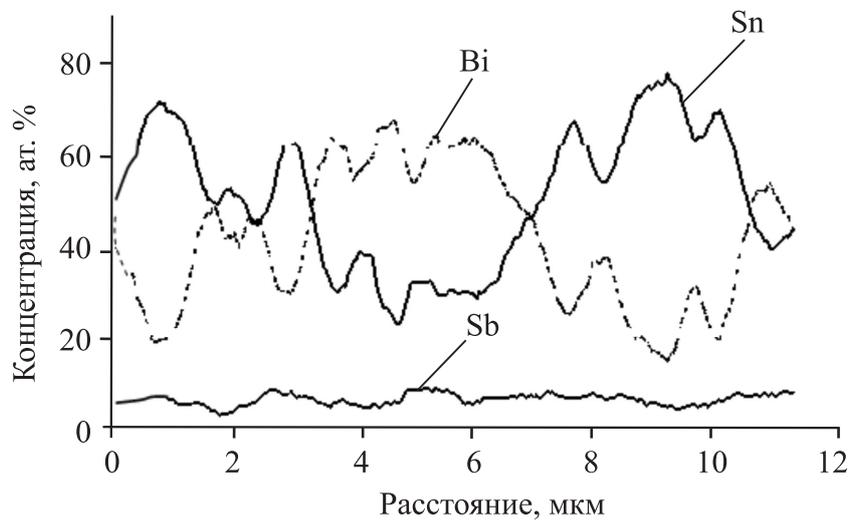
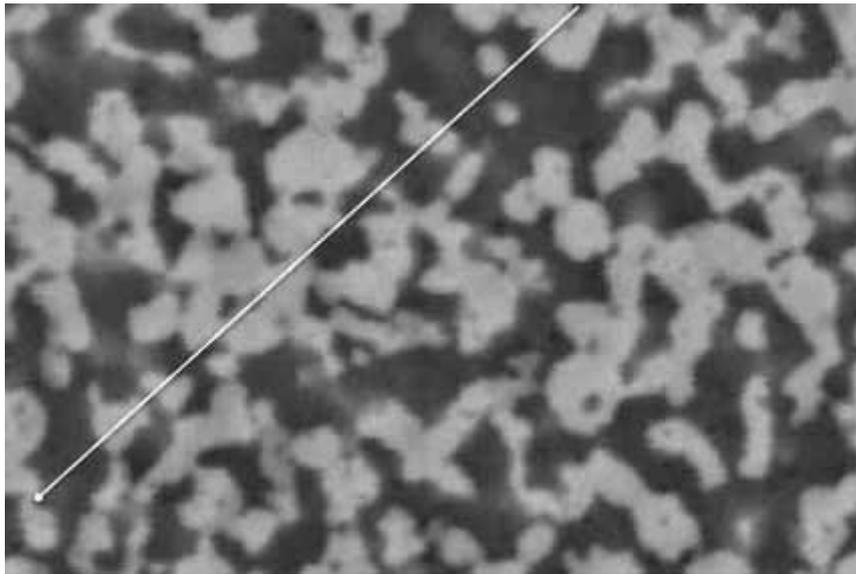


Рис. 46. Распределение интенсивности линий $L_{\alpha 1}$ олова, $M_{\alpha 1}$ висмута и $L_{\alpha 1}$ сурьмы вдоль линии на поверхности фольги

Микроструктура быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{Sn-Bi})_{100-x}\text{Sb}_x$ дисперсная; в ней не наблюдается скелетообразных выделений, характерных для массивных образцов, полученных при малых и средних скоростях охлаждения [25]. Значения объемной доли олова V_{Sn} , средней длины хорды d_{Sn} хорд случайных секущих, находящихся на сечениях олова, и удельной поверхности $S_{\text{МФГ}}$ межфазной границы сплавов «олово – висмут», содержащих 0,6 и 4,8 ат. % Sb, при различных расстояниях от поверхности фольги, контактирующей с кристаллизатором, представлены на рис. 47, а, б и в соответственно. Полученные графики свидетельствуют об макроскопическом однородном распределении выделений олова и висмута в быстрозатвердевшей фольге, что имеет практическое значение при изготовлении, например, припоев.

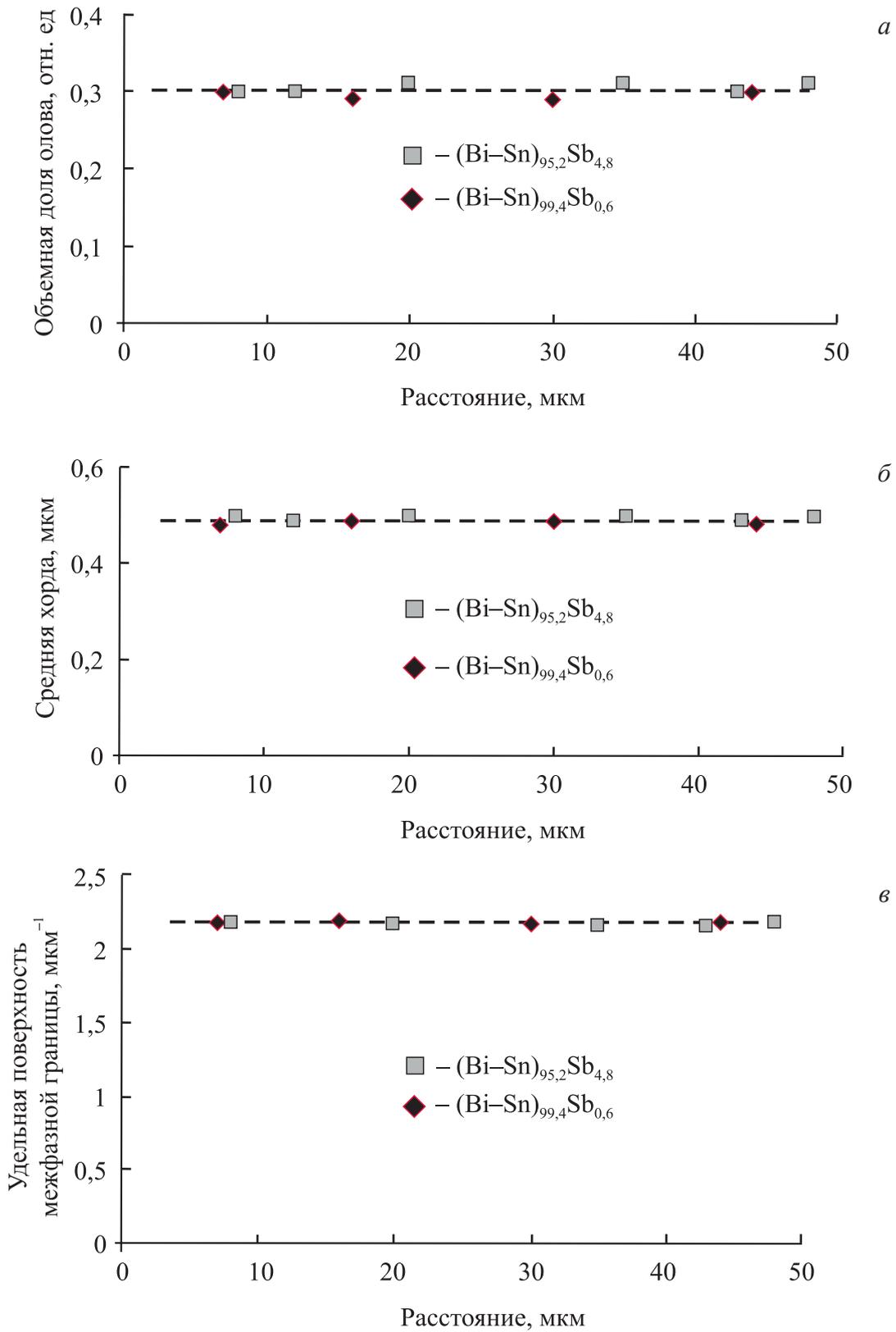


Рис. 47. Зависимости V_{Sn} (а), d_{Sn} (б) и $S_{\text{МФГ}}$ (в) от расстояния до внешней поверхности А фольги сплавов $(\text{Sn-Bi})_{99,4}\text{Sb}_{0,06}$ и $(\text{Sn-Bi})_{95,2}\text{Sb}_{4,8}$

Распределение хорд случайных секущих на сечениях выделений олова фольги сплава $(\text{Sn-Bi})_{95,2}\text{Sb}_{4,8}$ по размерным группам представлено на рис. 48. Наибольшая доля хорд ($V_{\text{Sn}} = 0,52$) приходится на минимальную размерную группу (0–0,4) мкм. С увеличением номера размерной группы от (0,4–0,8) мкм до (2,0–2,4) мкм доля хорд монотонно уменьшается. Максимальная длина хорд не превышает 3 мкм.

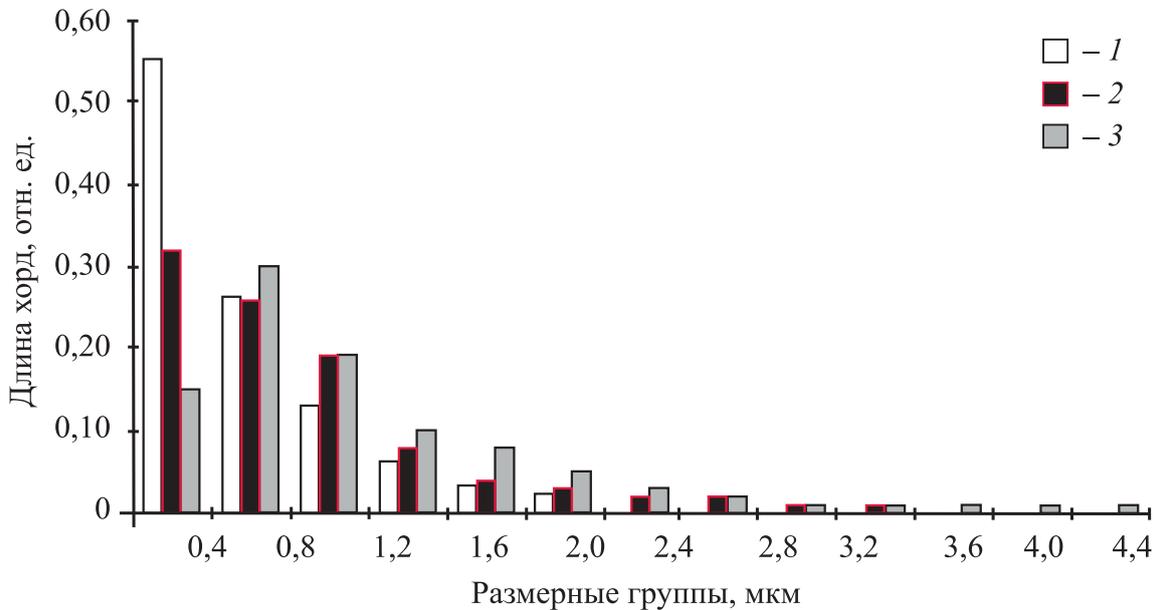


Рис. 48. Гистограмма распределения длин хорд d_{Sn} в фольге сплава $(\text{Sn-Bi})_{95,2}\text{Sb}_{4,8}$ по размерным группам (выдержка 1 – 24 ч, 2 – 520 ч при комнатной температуре, 3 – отжиг при 100 °С в течение 3 ч)

Влияние концентрации сурьмы на параметры микроструктуры фольг сплавов $(\text{Sn-Bi})_{100-x}\text{Sb}_x$ представлено на рис. 49. Наблюдается независимость параметров микроструктуры (объемной доли V_{Sn} , средней величины хорды на сечениях выделений олова d_{Sn} , удельной поверхности межфазной границы «висмут – олово») фольг сплавов $(\text{Bi-Sn})_{100-x}\text{Sb}_x$ через 24 ч после их изготовления и выдержки при комнатной температуре от концентрации сурьмы.

Быстрозатвердевшие фольги находятся в неустойчивом состоянии, и при нагреве возможно изменение микроструктуры и физических свойств. Изображения микроструктуры фольги сплава $(\text{Sn-Bi})_{95,2}\text{Sb}_{4,8}$ после ее изготовления и выдержки в течение 24 и 520 ч при комнатной температуре, а также отжиге в течение 3 ч при температуре 100 °С представлены на рис. 50. Расчет параметров микроструктуры от условий термообработки представлен в табл. 11. Выдержка фольг сплава $(\text{Sn-Bi})_{95,2}\text{Sb}_{4,8}$ при комнатной температуре вызывает уменьшение доли хорд в минимальной размерной группе, а также увеличение средней длины хорды на сечениях олова и уменьшение удельной поверхности межфазной границы «висмут – олово».

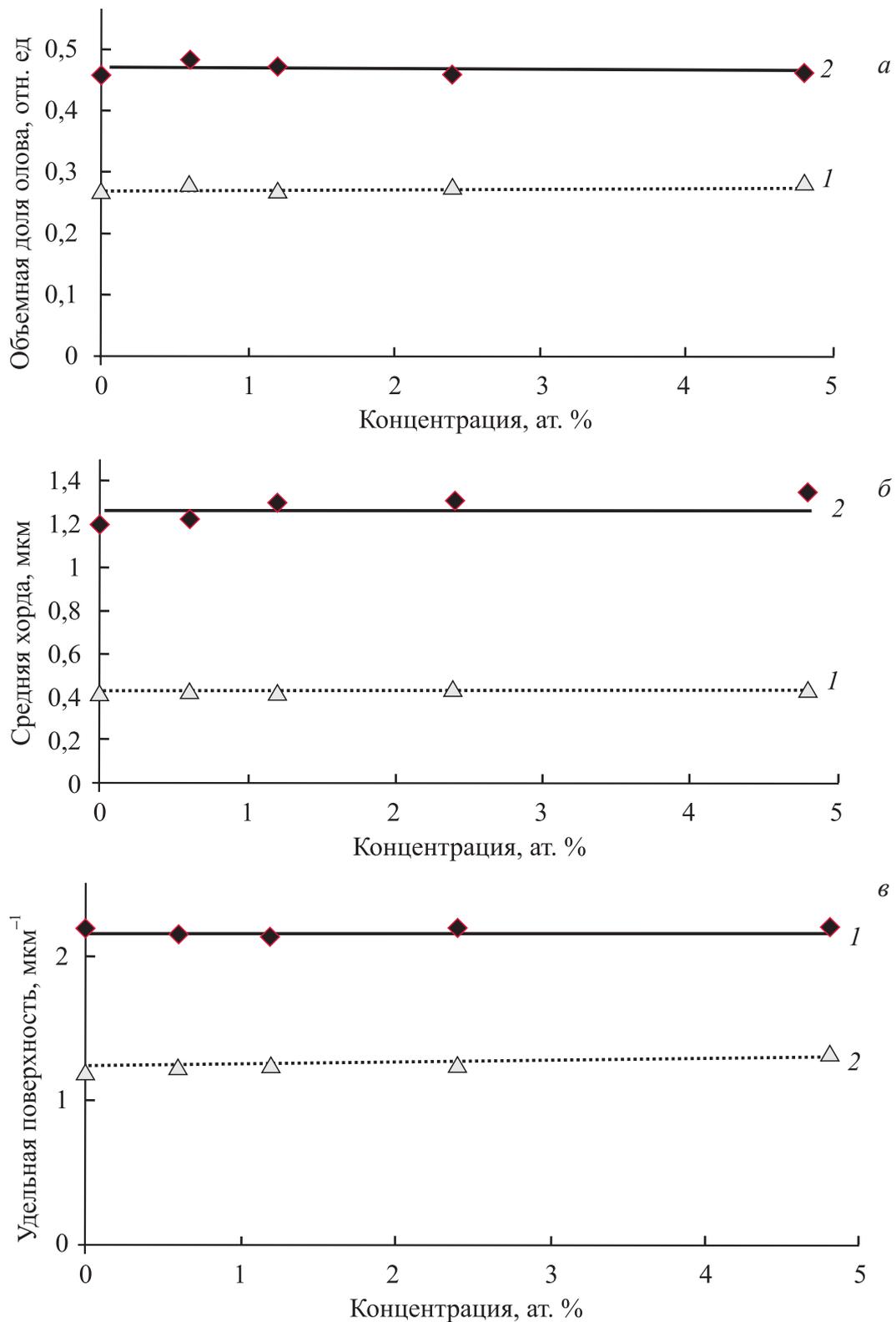


Рис. 49. Зависимости объемной доли олова (а), средней хорды d_{Sn} (б) и удельной поверхности межфазной границы $S_{МФГ}$ (в) фольг сплавов $(Sn-Bi)_{100-x}Sb_x$ от концентрации сурьмы через 24 ч после их изготовления (1) и отжига при 100 °С в течение 3 ч (2)

Отжиг фольги при 100 °С в течение 3 ч приводит к более значительному увеличению d_{Sn} и уменьшению $S_{МФГ}$. При этом объемная доля олова увеличилась до значения $V_{Sn} = 0,47$. Аналогичные изменения микроструктуры наблюдались и в эвтектических сплавах систем «олово – свинец» и «висмут – кадмий». Наблюдаемые изменения связаны с распадом пересыщенного твердого раствора висмута и процессом коалесценции. При распаде твердого раствора висмута происходит миграция атомов олова к межфазной границе и их присоединение к выделениям олова, увеличивая тем самым объемную долю олова и среднюю длину хорд на сечениях олова. Миграция границ фаз вызывает также укрупнение выделений и уменьшение межфазной границы.

Таблица 11

Влияние условий термообработки фольги сплава $(Sn-Bi)_{95,2}Sb_{4,8}$ на параметры ее микроструктуры

Время, ч/ температура, °С	Параметры микроструктуры		
	V_{Sn}	d_{Sn} , мкм	$S_{МФГ}$, мкм ⁻¹
24/20	0,32	0,55	2,4
170/20	0,33	0,66	2,1
520/20	0,34	0,85	1,8
3/100	0,47	1,3	1,4

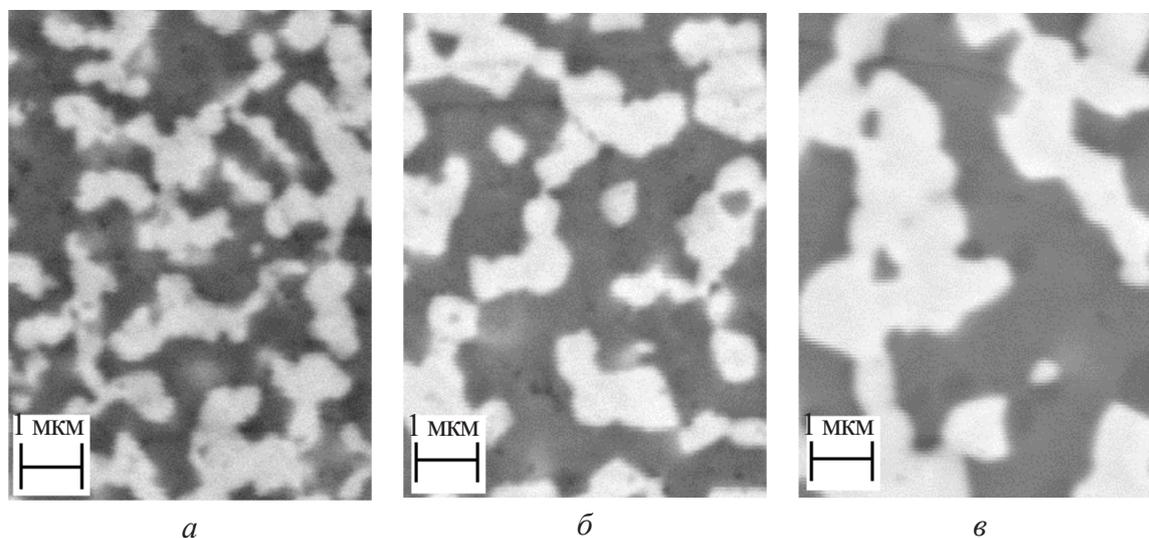


Рис. 50. Микроструктура фольги сплава $(Sn-Bi)_{95,2}Sb_{4,8}$ после выдержки при комнатной температуре в течение 24 (а) и 520 ч (б) и отжиге при 100 °С в течение 3 ч (в)

Изображения зеренной структуры олова и висмута фольги сплава $(Sn-Bi)_{95,2}Sb_{4,8}$ представлены на рис. 51. Толстые и тонкие линии соответствуют высокоугловым границам и малоугловым границам зерен соответ-

ственно. Размеры большинства зерен не превышают 1 мкм, а их средняя длина хорд случайных секущих на сечениях зерен олова равна 0,6 мкм, а на сечениях зерен висмута – 0,4 мкм, т. е. фольги исследуемых сплавов имеют микрокристаллическую структуру. Удельная поверхность высокоугловых границ в олове $S_{\text{ВУГ}}^{\text{Sn}} = 0,54 \text{ мкм}^{-1}$ и $S_{\text{ВУГ}}^{\text{Bi}} = 1,1 \text{ мкм}^{-1}$. Суммарная удельная поверхность высокоугловых границ зерен быстрозатвердевшего сплава $S_{\text{ВУГ}} = 0,54 \text{ мкм}^{-1}$. Удельная поверхность малоугловых границ зерен в выделениях олова и висмута равны $S_{\text{МУГ}}^{\text{Sn}} = 0,09 \text{ мкм}^{-1}$ и $S_{\text{МУГ}}^{\text{Bi}} = 0,06 \text{ мкм}^{-1}$ соответственно. Суммарная удельная поверхность малоугловых границ зерен быстрозатвердевшего сплава $S_{\text{МУГ}} = 0,09 \text{ мкм}^{-1}$.

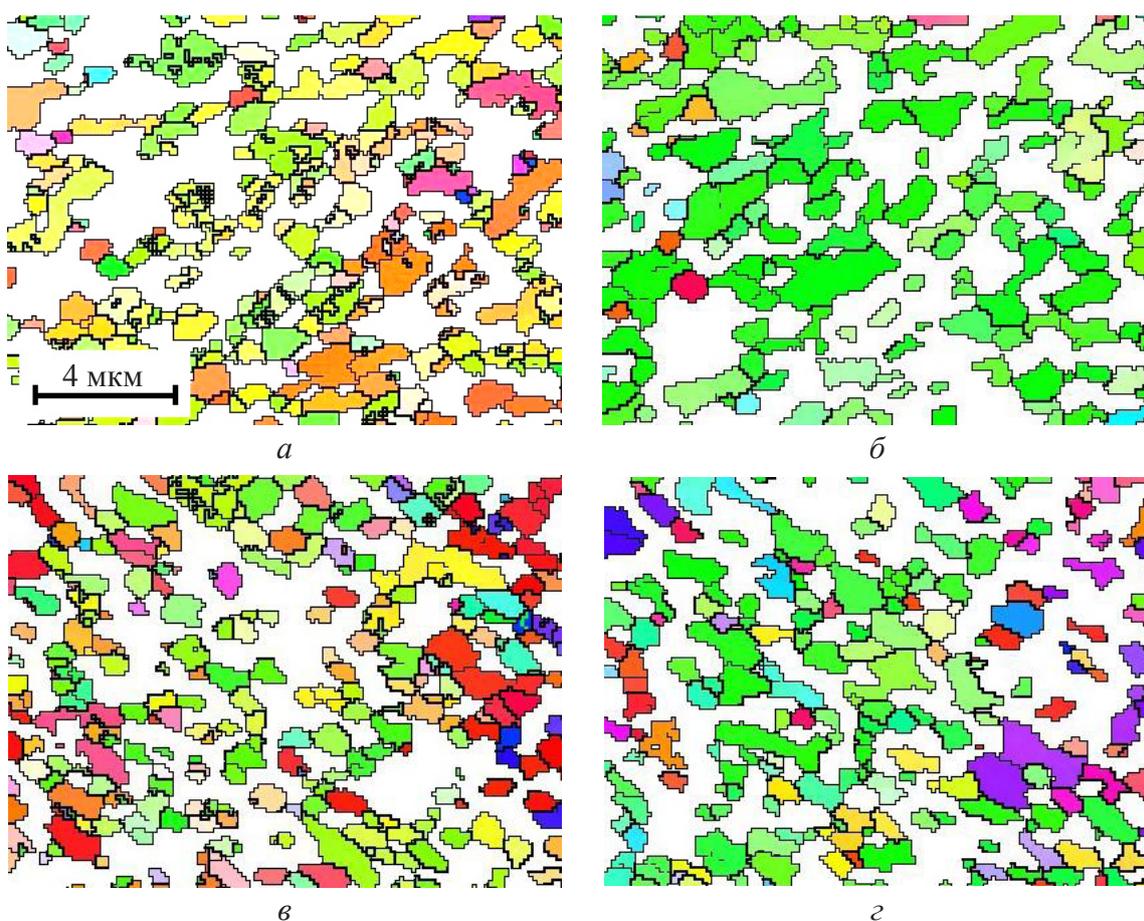


Рис. 51. Зеренная структуры висмута (а, в) и олова (б, г) фольги сплава $(\text{Sn-Bi})_{95,2}\text{Sb}_{4,8}$ на поверхности А (а, б) и поверхности В (в, г)

Исследуемые сплавы состоят из анизотропных фаз, и их свойства будут зависеть от кристаллографической ориентации выделений олова и висмута. Значения полюсных плотностей дифракционных линий висмута и олова приведены в табл. 12 и 13. Наибольшим значением полюсной плотности характеризуются дифракционные линии $10\bar{1}\bar{2}$ висмута и 200 олова, т. е. при высокоскоростном затвердевании формируется текстура $(10\bar{1}\bar{2})$

висмута и (100) олова. Образование текстуры ($10\bar{1}\bar{2}$) в висмуте обусловлено ориентацией ковалентных связей по отношению к направлению теплового потока при кристаллизации, а текстуры (100) олова – тем, что соответствующие плоскости являются плотноупакованными и располагаются перпендикулярно тепловому потоку [7, 22–24]. Значения полюсных плотностей дифракционных линий висмута и олова после выдержки быстрозатвердевших фольг при комнатной температуре, а также отжига при 100 °С в течение 3 ч изменяются незначительно. Сохранение текстуры при отжиге наблюдалось и в других быстрозатвердевших легкоплавких эвтектических сплавах [18–20].

Таблица 12

Полюсные плотности дифракционных линий висмута

Дифракционные линии	Исходное состояние фольг				Отжиг фольг при 100 °С			
	Концентрация Sb, ат. %				Концентрация Sb, ат. %			
	0,6	1,2	2,4	4,8	0,6	1,2	2,4	4,8
$10\bar{1}\bar{2}$	4,7	4,7	5,8	6,4	4,3	4,5	5,2	4,6
$10\bar{1}4$	0,8	0,9	0,5	0,4	0,8	0,7	0,5	0,7
$11\bar{2}0$	0,8	0,9	0,4	0,2	0,8	0,7	0,4	0,6
$20\bar{2}0$	0,4	0,3	0,2	0,2	0,6	0,4	0,3	0,4
$20\bar{2}0$	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2
$21\bar{3}0$	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,4	0,6
$12\bar{3}0$	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,7	0,7	0,6
0009	0,4	0,3	0,2	0,2	0,4	0,5	0,3	0,3

Таблица 13

Полюсные плотности дифракционных линий олова

Дифракционные линии	Исходное состояние фольг				Отжиг фольг при 100 °С			
	Концентрация Sb, ат. %				Концентрация Sb, ат. %			
	0,6	1,2	2,4	4,8	0,6	1,2	2,4	4,8
200	5,2	4,9	5,2	5,1	5,2	5,4	5,0	5,0
101	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4
220	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0	0,2	0,2
211	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
301	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
112	0,2	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3

Выдержка быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{Sn-Bi})_{100-x}\text{Sb}_x$ при комнатной температуре приводит к изменению микротвердости. Зависимость H_μ от времени представлена на рис. 52. Микротвердость бинарных и тройных сплавов, содержащих 0,6 и 1,2 ат. % Sb, монотонно увеличивается. Более сложно изменяется H_μ сплавов, содержащих 2,4 и 4,8 ат. % Sb. Выдержка фольги сплава $(\text{Sn-Bi})_{95,2}\text{Sb}_{4,8}$ при комнатной температуре вызывает вначале уменьшение, а затем увеличение микротвердости. Изменение H_μ при выдержке фольги в интервале времени от 50 до 1200 ч не превышает погрешности ее измерения. Однако отжиг этой фольги при температуре 100 °С в течение 12 ч сначала приводит к дальнейшему увеличению микротвердости, а затем к ее значению, сравнимому с микротвердостью сплава, полученного при скорости охлаждения 10^2 К/с.

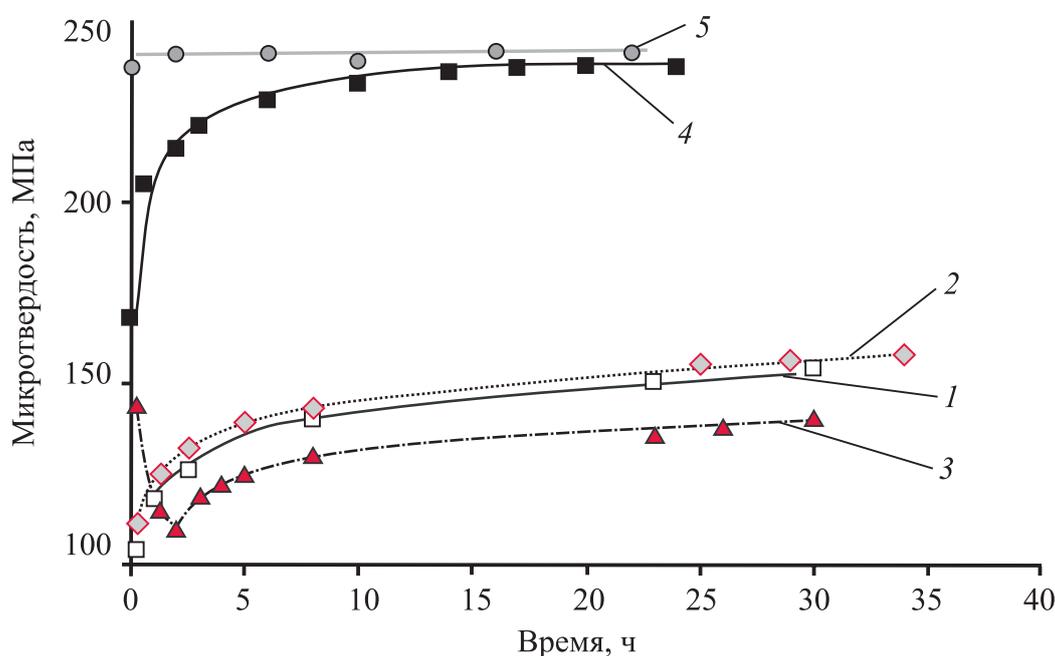


Рис. 52. Зависимость микротвердости фольг сплавов Bi-Sn (1), $(\text{Bi-Sn})_{98,2}\text{Sb}_{1,2}$ (2) и $(\text{Bi-Sn})_{95,2}\text{Sb}_{4,8}$ (3, 4, 5) от времени выдержки при 20 °C (1, 2, 3), 100 °C (4) и 120 °C (5)

Для рассматриваемых сплавов комнатная температура является высокой, т. е. превышает $0,5 T_m$ (T_m – температура плавления в абсолютной шкале). Границы зерен и межфазные границы быстрозатвердевших сплавов имеют рыхлую структуру и являются разупрочненными зонами [55–56]. В них пластическая деформация обусловлена сдвигами внутри зерен и зернограничным проскальзыванием. Поэтому микротвердость фольг меньше микротвердости массивных сплавов того же состава. Диффузионные процессы вызывают улучшение структуры границ, что уменьшает вклад проскальзывания по границам в общую величину деформации и тем самым приводит к увеличению H_μ фольг.

Уменьшение микротвердости фольг сплавов, содержащих 2,4 и 4,8 ат. % Sb, в отличие от сплавов, содержащих 0,6 и 1,2 ат. % Sb, позволяет предположить, что при высокоскоростном затвердевании в процессе захвата происходит образование пересыщенного твердого раствора сурьмы в олове. При последующем его распаде вклад твердорастворного механизма в упрочнение сплава уменьшается, что и обуславливает понижение микротвердости. После этого преобладает улучшение структуры границ зерен и фаз, вызывающее уменьшение проскальзывания по границам зерен и приводящее к увеличению микротвердости.

Быстрозатвердевшие сплавы $(\text{Sn-Bi})_{100-x}\text{Sb}_x$ ($x \leq 4,8$) состоят из макроскопических однородно распределенных выделений олова и висмута, что имеет важное значение при изготовлении припоев. В сплавах, содержащих 2,4 и 4,8 ат. % Sb, образуются дисперсные выделения фазы SnSb. В быстрозатвердевших фольгах образуются микрокристаллическая структура и текстуры $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута и (100) олова. Быстрозатвердевшие сплавы находятся в термодинамически неустойчивом состоянии, и при комнатной температуре происходит огрубление структуры (укрупнение выделений фаз, уменьшение удельной поверхности межфазных границ). Увеличение микротвердости быстрозатвердевших фольг при комнатной температуре вызвано уменьшением удельной поверхности межфазных границ и повышением их стабильности.

Таким образом, легирование эвтектики системы «висмут – олово» и сплавов этой системы, концентрация компонентов в которых близка к эвтектическому составу, серебром, индием, свинцом и сурьмой приводит к формированию трехфазных сплавов, в которых, помимо твердых растворов висмута и олова, образуются соединения легирующего элемента с оловом или висмутом: Sn_3Ag , BiIn , Pb_2Bi и SnSb соответственно. Дисперсные выделения соединений распределены хаотично в сплаве. Легирование указанными элементами не оказывает существенного влияния на параметры микроструктуры и сохраняет текстуры $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута и (100) олова. Старение тройных сплавов приводит к огрублению микроструктуры, сохранению текстуры фаз. Изменение микротвердости фольг тройных фаз при старении зависит от легирующего элемента и его концентрации.

Глава 5

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Bi – In

5.1. Микроструктура и микротвердость быстрозатвердевшего эвтектического сплава In – 56 ат.% Bi

Диаграмма состояния системы «висмут – индий» является более сложной, чем системы «висмут – олово» [19, 20]. Растворимость висмута в индии достигает 12,4 ат. % при эвтектической температуре 72 °С. Индий практически нерастворим в висмуте. Однако при высокоскоростном затвердевании наблюдается увеличение растворимости индия в висмуте, которая уменьшается при выдержке сплава при комнатной температуре [21].

В системе «висмут – индий» образуются две промежуточные фазы In – 22 ат. % Bi и InBi. Фаза In₂Bi имеет гексагональную решетку ($a = 0,500$ нм, $c = 0,329$ нм, $c/a = 0,598$) с тремя атомами в элементарной ячейке, которые расположены в кристалле хаотично. Фаза InBi имеет тетрагональную решетку ($a = 0,500$ нм, $c = 0,477$ нм, $c/a = 0,955$) с тремя атомами в элементарной ячейке. В системе «висмут – индий» происходят два эвтектических превращения: 1) при 72 °С в сплаве In – 22 ат. % Bi; 2) при 110 °С в сплаве In – 53 ат. % Bi. В первом случае эвтектика состоит из индия и промежуточной фазы In₂Bi, а во втором – из висмута и промежуточной фазы InBi.

При высокоскоростной кристаллизации эвтектического сплава In – 56 ат. % Bi получают фольги длиной до 10 см и шириной до 1 см. При исследовании структуры и свойств использовались фольги толщиной 30–70 мкм. Поверхность фольги (А), прилегающая к кристаллизатору, имеет зеркальный вид и содержит вытянутые вдоль направления течения расплава раковины глубиной в несколько микрон. Противоположная поверхность (В) фольги имеет бугристую структуру. На поверхности фольг исследуемого сплава

ячеистая структура не обнаружена. Концентрация висмута в фольге, определенная рентгеноспектральным микроанализом, составила $54,7 \pm 3,8$ ат. %, т. е. в пределах погрешности совпадает с расчетной концентрацией.

Быстрозатвердевшие фольги сплава In – 56 ат. % Вi являются двухфазными, что подтверждается рентгенографическими исследованиями. На дифрактограмме фольги изучаемого сплава наблюдаются дифракционные линии висмута ($10\bar{1}\bar{2}$, $10\bar{1}\bar{4}$, $11\bar{2}\bar{0}$, $10\bar{1}\bar{5}$, $20\bar{2}\bar{0}$, $20\bar{2}\bar{2}$, $02\bar{2}\bar{4}$, $10\bar{1}\bar{7}$, $20\bar{2}\bar{5}$, $12\bar{3}\bar{0}$, $12\bar{3}\bar{2}$, 0009 и др.) и соединения InBi (111 , 200, 002, 102, 211, 112, 220, 202, 212, 311 и др.) [62, 66].

Проведены исследования структуры поверхности быстрозатвердевших фольг сплава In – 56 ат. % Вi с помощью растрового электронного микроскопа. Изображения микроструктуры поверхностей *A* и *B* фольги представлены на рис. 53. Белые области соответствуют висмуту, а черные – промежуточной фазе InBi. Выделения висмута имеют преимущественно равноосную форму.

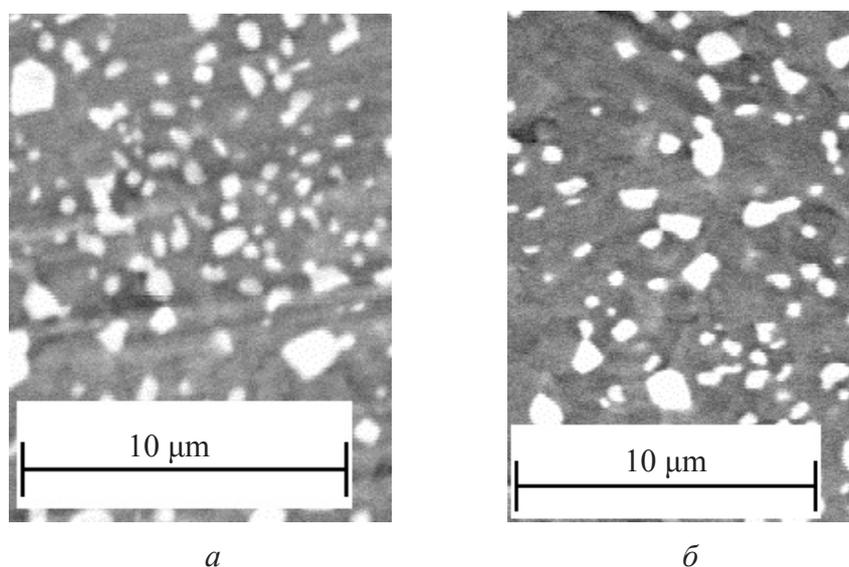


Рис. 53. Микроструктура поверхностей *A* (*a*) и *B* (*б*) фольги сплава In – 56 ат. % Вi

Значения объемной доли висмута V_{Bi} , удельной поверхности межфазной границы $S_{\text{МФГ}}$ фаз и средней величины хорд \bar{d}_{Bi} случайных секущих на выделениях висмута представлены в табл. 14. Гистограмма распределения хорд случайных секущих, находящихся на выделениях висмута, по размерным группам приведена на рис. 54. Различие значений объемной доли висмута на поверхностях *A* и *B* фольги достигает 30 %, что превышает относительную погрешность измерения данного параметра. Оно может быть вызвано более значительной растекаемостью фазы InBi на границе фольги

с кристаллизатором, чем на границе фольги с атмосферой. Различие удельных поверхностей межфазных границ и средних величин хорд случайных секущих, находящихся на выделениях висмута, не превышает погрешности их измерения [66].

Таблица 14

Параметры микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава In – 56 ат. % Bi

Поверхность фольги	Параметры микроструктуры		
	V_{Bi}	$S_{МФГ}, \text{мкм}^{-1}$	$\bar{d}_{Bi}, \text{мкм}$
<i>A</i>	0,19	1,2	1,0
<i>B</i>	0,26	1,4	1,2

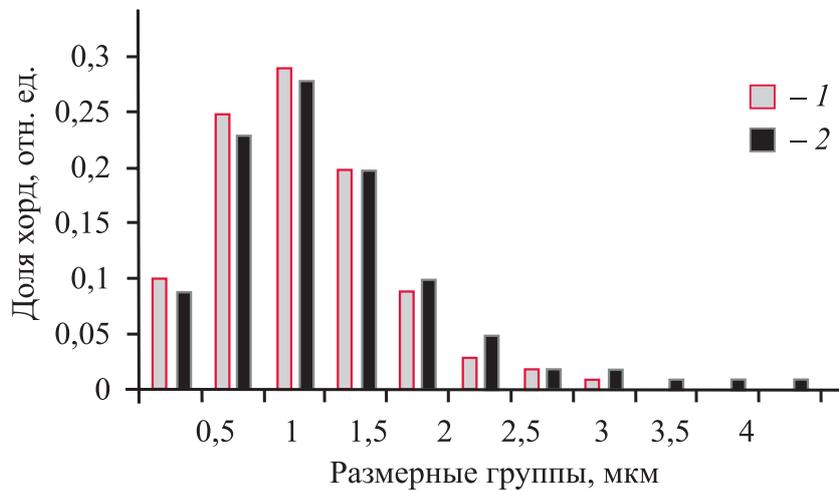


Рис. 54. Гистограмма распределения хорд случайных секущих, находящихся на выделениях висмута, на поверхности *A* (1) и *B* (2) фольги сплава In – 56 ат. % Bi

Выделения Bi и промежуточной фазы в фольге имеют зеренную структуру, что подтверждается исследованиями поверхностей *A* и *B* фольги с использованием приставки фазового анализа. Изображения зерен и высокоугловых границ между ними (толстые черные линии) для обеих фаз представлены на рис. 55. Тонкие черные линии на изображениях фаз соответствуют малоугловым границам. Изображения Bi и InBi могут состоять из нескольких изображений зерен. Удельная поверхность высокоугловых границ в висмуте равна $S_{\text{ВУГ}}^{\text{Bi}} = 0,23 \text{ мкм}^{-1}$, а в промежуточной фазе InBi $S_{\text{ВУГ}}^{\text{InBi}} = 0,28 \text{ мкм}^{-1}$. Общая величина удельной поверхности высокоугловых границ равна $S_{\text{ВУГ}} = 51 \text{ мкм}^{-1}$. Малоугловые границы наблюдаются не на всех выделениях висмута и промежуточной фазы. Их удельная поверх-

ность составляет в висмуте $S_{\text{МУГ}}^{\text{Bi}} = 0,01 \text{ мкм}^{-1}$ и промежуточной фазе InBi $S_{\text{МУГ}}^{\text{InBi}} = 0,12 \text{ мкм}^{-1}$, а в фольге $S_{\text{МУГ}} = 0,13 \text{ мкм}^{-1}$.

Формирование наблюдаемой структуры в быстрозатвердевшей фольге эвтектического сплава In – 56 ат. % Вi связано с переохлаждением жидкой фазы, которое может достигать нескольких десятков градусов при скорости охлаждения 10^5 К/с . Известно [25], что в эвтектических расплавах, температура которых несколько выше эвтектической температуры, вследствие теплового движения атомов и их взаимодействия возникают неустойчивые области (кластеры). В этих областях расположение атомов напоминает их расположение в компонентах, образующих эвтектику. Жидкий эвтектический расплав, охлажденный ниже эвтектической температуры, становится пересыщенным обоими компонентами жидким раствором. Пересыщенный жидкий раствор распадается, при этом образуются две жидкие фазы с разным химическим составом. В исследуемом нами сплаве таким жидким фазам соответствуют составы: раствор индия в висмуте и промежуточная фаза InBi. В этих переохлажденных жидких фазах происходит высокоскоростная кристаллизация, приводящая к формированию микрокристаллической структуры твердого раствора висмута и соединения InBi [66].

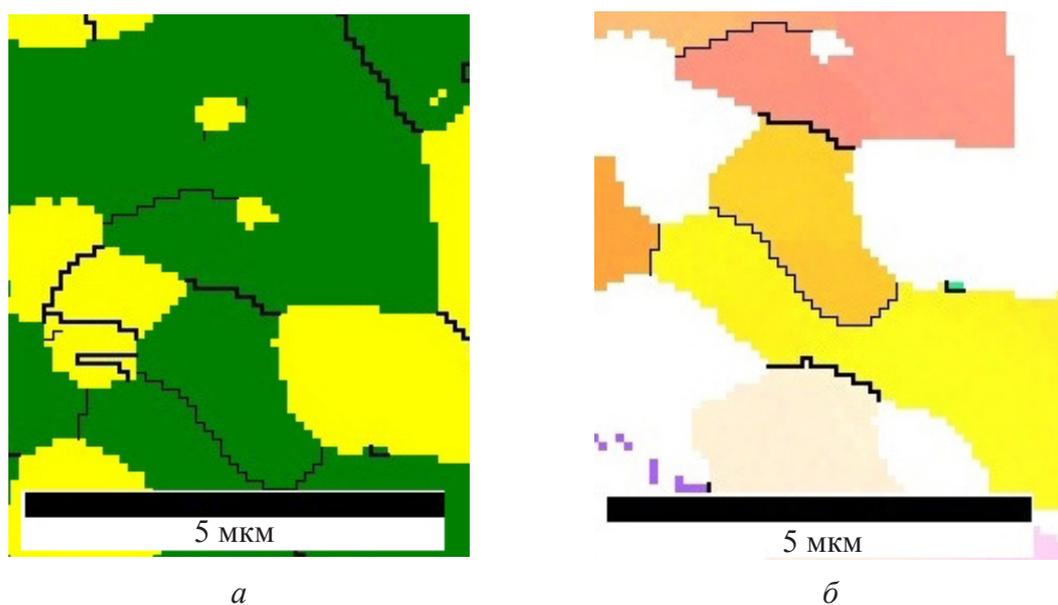


Рис. 55. Изображение зеренной структуры в Вi (а) и InBi (б) на поверхности А фольги сплава In – 56 ат. % Вi

Висмут и промежуточная фаза характеризуются значительной анизотропией физических свойств. Вследствие этого свойства поликристаллических материалов зависят от ориентации зерен. Исследования быстрозатвердевших твердых растворов висмута и промежуточных на основе висмута [23, 24] установили образование в них четких текстур. В связи с этим про-

ведены исследования текстур фаз, входящих в быстрозатвердевшие фольги сплава In – 56 ат. % Bi. Значения полюсных плотностей дифракционных линий Bi и InBi приведены в табл. 15 и 16. Максимальные значения полюсных плотностей приходится на дифракционную линию $10\bar{1}2$ висмута и дифракционную линию 202 промежуточной фазы InBi. Таким образом, в быстрозатвердевшей фольге эвтектического сплава In – 56 ат. % Bi выделения висмута ориентируются преимущественно плоскостями ($10\bar{1}2$) параллельно поверхности фольги. На долю данной ориентировки приходится около 70 % объема висмута в слое фольги, прилегающем к поверхности A. Выделения промежуточной фазы InBi ориентируются преимущественно плоскостью (101) параллельно поверхности фольги; на долю данной ориентировки приходится 50 % объема данной фазы. В слое фольги, прилегающем к поверхности B, наблюдается менее выраженная та же текстура.

Таблица 15

Значения полюсных плотностей дифракционных линий висмута

Дифракционные линии	Поверхность и состояние фольги			
	A, исходное состояние	B, исходное состояние	A, отжиг 3 ч при 70 °C	A, отжиг 3 ч при 90 °C
$10\bar{1}2$	5,9	2,1	5,9	5,9
$10\bar{1}4$	0,4	1,2	0,4	0,4
$11\bar{2}0$	0,3	1,1	0,2	0,3
$20\bar{2}0$	0,6	1,0	0,6	0,6
$20\bar{2}2$	0,2	0,6	0,3	0,3
$12\bar{3}0$	0,3	0,3	0,3	0,2
$12\bar{3}2$	0,0	0,4	0,0	0,1
0009	0,3	1,3	0,3	0,3

Таблица 16

Значения полюсных плотностей дифракционных линий промежуточной фазы InBi

Дифракционные линии	Поверхность и состояние фольги			
	A, исходное состояние	B, исходное состояние	A, отжиг 3 ч при 70 °C	A, отжиг 3 ч при 90 °C
111	0,3	1,4	0,5	0,5
200	0,8	1,4	1,0	0,9
002	0,8	0,4	0,1	0,1
102	0,9	1,2	1,0	1,0

Дифракционные линии	Поверхность и состояние фольги			
	A, исходное состояние	B, исходное состояние	A, отжиг 3 ч при 70 °С	A, отжиг 3 ч при 90 °С
211	0,3	0,9	0,2	0,2
112	0,6	1,1	0,5	0,5
220	0,3	0,7	0,4	0,4
202	5,0	2,2	5,5	5,5
212	0,6	0,4	0,6	0,7
311	0,6	0,4	0,6	0,7

Текстура висмута ($10\bar{1}2$) в фольге эвтектического сплава In – 56 ат. % Вi совпадает с текстурой висмута и его твердых растворов [59]. Формирование такой текстуры связано с преимущественным ростом кристаллитов, у которых плоскости ($10\bar{1}2$) перпендикулярны направлению теплового потока при высокоскоростном охлаждении. В этом случае кристаллиты располагаются данными плоскостями параллельно поверхности фольги.

Структура материалов, получаемых при сверхвысоких скоростях охлаждения жидкой фазы, находится в неустойчивом состоянии. При высокоскоростной кристаллизации происходит образование областей сжатия и растяжения на стыках границ зерен и фаз, избыточной концентрации точечных дефектов, повышенной неравновесной растворимости индия в висмуте и др., что способствует развитию зернограничного проскальзывания [55, 56]. По этой причине микротвердость быстрозатвердевших фольг эвтектического сплава In – 56 ат. % Вi (рис. 56) меньше микротвердости исходных фаз и массивного образца, полученного при малых скоростях охлаждения.

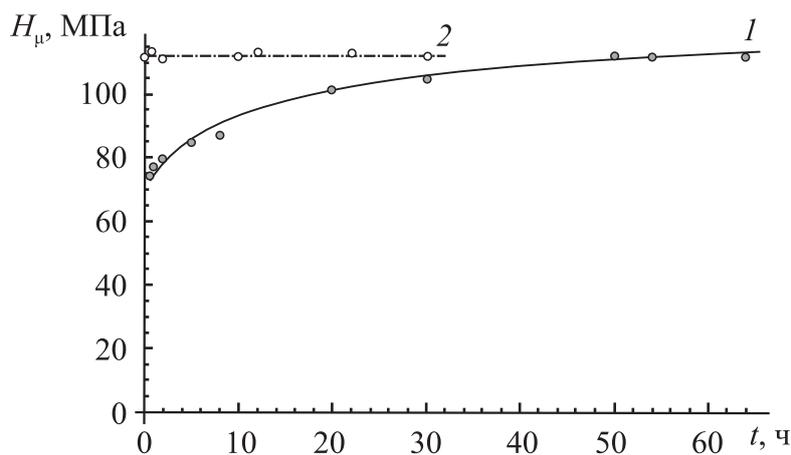


Рис. 56. Зависимость H_μ фольги сплава In – 56 ат. % Вi от времени выдержки при комнатной температуре после получения (1) и при температуре 85 °С (2)

Отношение комнатной температуры (293 К) к температуре плавления эвтектики (383 К) равно 0,76, поэтому в быстрозатвердевших фольгах исследуемого сплава активно протекают диффузионные процессы, при которых структура зерен, границ зерен и фаз совершенствуется [56, 65]. Улучшение стыковки зерен приводит к уменьшению роли зернограничного проскальзывания, вызывая тем самым увеличение микротвердости фольг эвтектического сплава в течение двух суток выдержки при комнатной температуре (рис. 55). Последующий отжиг при 85 °С фольг, предварительно стабилизированных при комнатной температуре, не вызывает изменения микротвердости. Кроме того, текстура фаз в быстрозатвердевших фольгах эвтектического сплава (см. табл. 15, 16) не изменяется при комнатной температуре и при 90 °С в течение 3 ч, что свидетельствует об отсутствии в нем рекристаллизационных процессов.

При сверхбыстрой закалке из жидкого состояния эвтектического сплава In – 56 ат. % Вi после переохладения и распада пересыщенного жидкого раствора кристаллизация фаз Вi и InВi происходит отдельно с образованием дисперсных выделений висмута. Выделения висмута и промежуточной вазы InВi имеют микрокристаллическую структуру и текстуру (10 $\bar{1}$ 2) и (101) соответственно. Стабилизация структуры и микротвердости быстрозатвердевших фольг происходит в течение двух суток при комнатной температуре.

5.2. Микроструктура и старение быстрозатвердевшего эвтектического сплава In – 21 ат. % Вi

Рентгенографические исследования показали, что быстрозатвердевшие фольги сплава In – 21 ат. % Вi являются двухфазными, о чем свидетельствует появление на дифрактограмме сплава дифракционных линий твердого раствора висмута в индии (002, 110, 112, 200, 103, 211, 202, 213) и соединения In₂Вi (0002, 11 $\bar{2}$ 0, 10 $\bar{1}$ 2, 11 $\bar{2}$ 2, 20 $\bar{2}$ 2, 22 $\bar{4}$ 2) [62, 67].

Изображение микроструктуры поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги сплава In – 21 ат. % Вi представлено на рис. 57. Наблюдаются светлые и темные области, что свидетельствует о выделениях различных фаз. Проведено рентгеноспектральное исследование поверхности фольги, в результате чего обнаружено неоднородное распределение компонентов.

Распределение интенсивностей линий $L_{\alpha 1}$ висмута и индия при сканировании электронного пучка вдоль линии по поверхности фольги сплава In – 21 ат. % Вi А, прилегающей к кристаллизатору, представлено на рис. 58. Из распределения интенсивностей линий следует, что имеются области, обогащенные индием и висмутом. Белая область соответствует соединению

In_2Bi , темная область – фазе In. С помощью рентгеноспектрального микроанализа установлено, что концентрации обоих компонентов сплава в слоях фольги, прилегающих к ее поверхностям *A* и *B*, совпадают в пределах погрешности их определения, что важно при изготовлении легкоплавких припоев и чувствительных элементов противопожарных устройств.

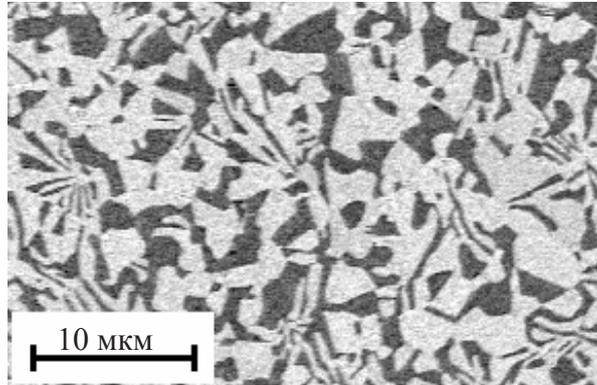


Рис. 57. Структура поперечного сечения фольги сплава In – 21 ат. % Bi

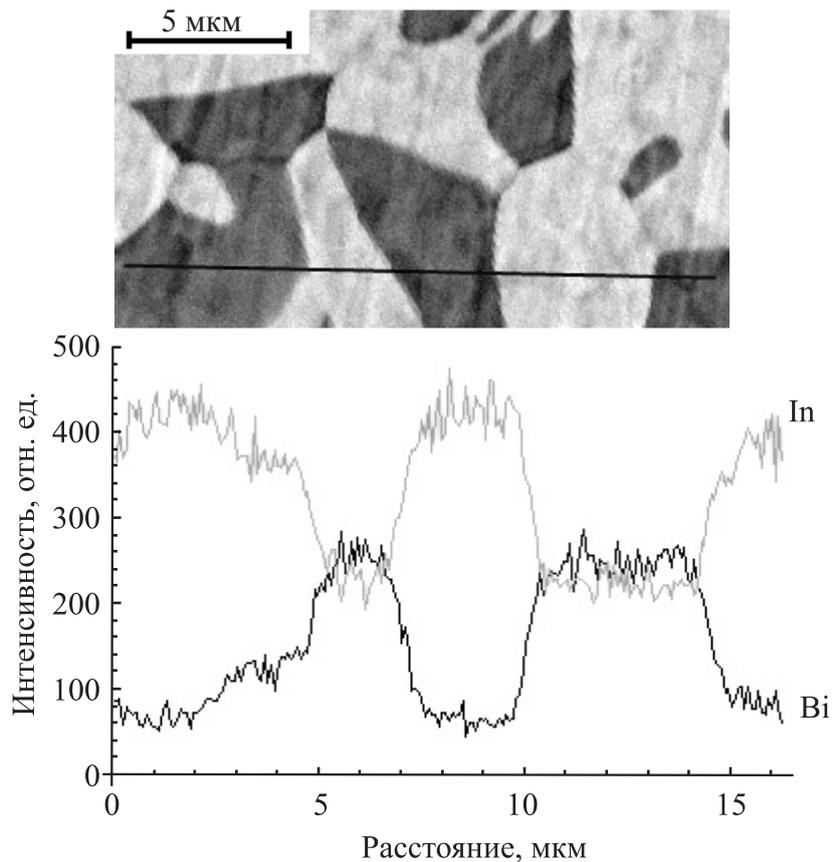


Рис. 58. Распределение интенсивностей линий $L_{\alpha 1}$ компонентов при сканировании электронного пучка вдоль линии на поверхности фольги сплава In – 21 ат. % Bi

Объемная доля индия $V_{\text{In}} = 0,64$, соединения In_2Bi $V_{\text{In}_2\text{Bi}} = 0,36$. Удельная поверхность межфазной границы (МФГ) $S_{\text{МФГ}} = 0,71 \text{ мкм}^{-1}$ и средние величины хорд случайных секущих на выделениях индия и соединения In_2Bi поперечного сечения имеют значения $d_{\text{In}} = 3,5 \text{ мкм}$, $d_{\text{In}_2\text{Bi}} = 2 \text{ мкм}$ фольги сплава $\text{In} - 21 \text{ ат. \% Bi}$ и приведены в табл. 17 [67].

Таблица 17

Параметры микроструктуры поперечного сечения фольги сплава $\text{In} - 21 \text{ ат. \% Bi}$

Параметры микроструктуры	$V_{\text{In}_2\text{Bi}}$, отн. ед.	V_{In} , отн. ед.	$S_{\text{МФГ}}$, мкм^{-1}	$d_{\text{In}_2\text{Bi}}$, мкм	d_{In} , мкм
Значение параметров	0,64	0,36	0,71	3,5	2,0

Гистограмма распределения хорд случайных секущих, попадающих на выделения индия и соединения In_2Bi , по размерным группам приведена на рис. 59. Максимальные размеры хорд случайных секущих, попадающих на выделения индия и соединения In_2Bi , как показали измерения, не превышают 9,4 и 20 мкм соответственно.

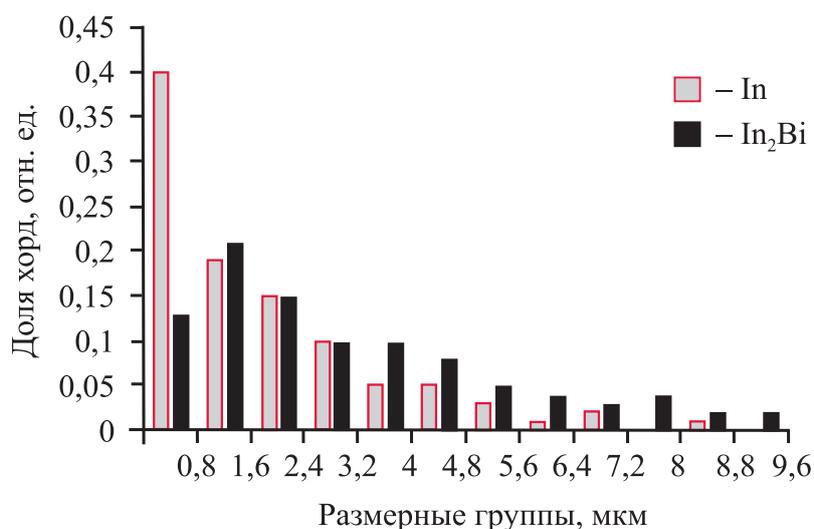


Рис. 59. Гистограмма распределения хорд случайных секущих на выделениях индия и соединения In_2Bi для поперечного сечения фольги сплава $\text{In} - 21 \text{ ат. \% Bi}$

Выделения фазы In и соединения In_2Bi в фольге имеют зеренную структуру, что подтверждается исследованиями поверхностей A и B фольги с использованием приставки для фазового анализа. Фотографии зеренной структуры сплава $\text{In} - 21 \text{ ат. \% Bi}$ обеих фаз приведены на рис. 60. Изображение высокоугловых границ зерен выделено черными жирными линиями,

а малоугловых границ внутри зерен – черными тонкими линиями. Малоугловые границы наблюдаются не на всех сечениях выделений индия и промежуточной фазы In_2Bi [67].

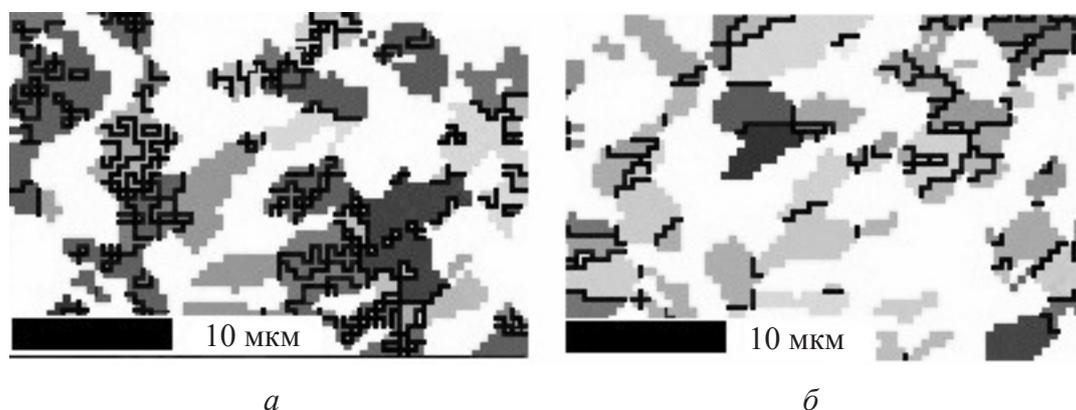


Рис. 60. Зеренная структура сплава $\text{In} - 21 \text{ ат. \% Bi}$: In_2Bi (а); In (б)

Параметры зеренной структуры сплава $\text{In} - 21 \text{ ат. \% Bi}$ представлены в табл. 18. Удельная поверхность высокоугловых границ в индии равна $S_{\text{ВУГ}}^{\text{In}} = 0,38 \text{ мкм}^{-1}$, а в промежуточной фазе In_2Bi $S_{\text{ВУГ}}^{\text{In}_2\text{Bi}} = 0,36 \text{ мкм}^{-1}$. Общая величина удельной поверхности высокоугловых границ равна $S_{\text{ВУГ}} = 0,74 \text{ мкм}^{-1}$. Малоугловые границы наблюдаются не на всех выделениях индия и промежуточной фазы. Их удельная поверхность составляет в индии $S_{\text{МУГ}}^{\text{In}} = 0,002 \text{ мкм}^{-1}$ и промежуточной фазе In_2Bi $S_{\text{МУГ}}^{\text{In}_2\text{Bi}} = 0,01 \text{ мкм}^{-1}$.

Таблица 18

Удельная поверхность межзеренных границ сплава $\text{In} - 21 \text{ ат. \% Bi}$

Удельная поверхность, мкм^{-1}	Поверхность	
	<i>A</i>	<i>B</i>
$S_{\text{ВУГ}}^{\text{In}}$	0,38	0,29
$S_{\text{ВУГ}}^{\text{In}_2\text{Bi}}$	0,36	0,53
$S_{\text{МУГ}}^{\text{In}}$	0,002	0,02
$S_{\text{МУГ}}^{\text{In}_2\text{Bi}}$	0,01	0,03

Распределение хорд случайных секущих на зернах In и соединения In_2Bi для поверхности *A*, прилегающей к кристаллизатору, фольги сплава $\text{In} - 21 \text{ ат. \% Bi}$ представлено на рис. 61. Максимальный размер хорд случайных секущих на зернах In достигает 9,0 мкм, а их средний размер, рассчитанный по всем измеренным хордам случайных секущих, составляет 1,5 мкм. Максимальный размер хорд случайных секущих на зернах соединения In_2Bi не превышает 10 мкм, а средняя их величина равна 1,3 мкм.

Аналогичное распределение хорд наблюдается и для стороны фольги *B*. Средний размер хорд случайных секущих на зернах *In* и In_2Bi составляет 1,8 и 1,1 мкм. Таким образом, экспериментально установлено формирование микрокристаллической структуры в сплаве *In*–21 ат. % *Bi* при высокоскоростной кристаллизации.

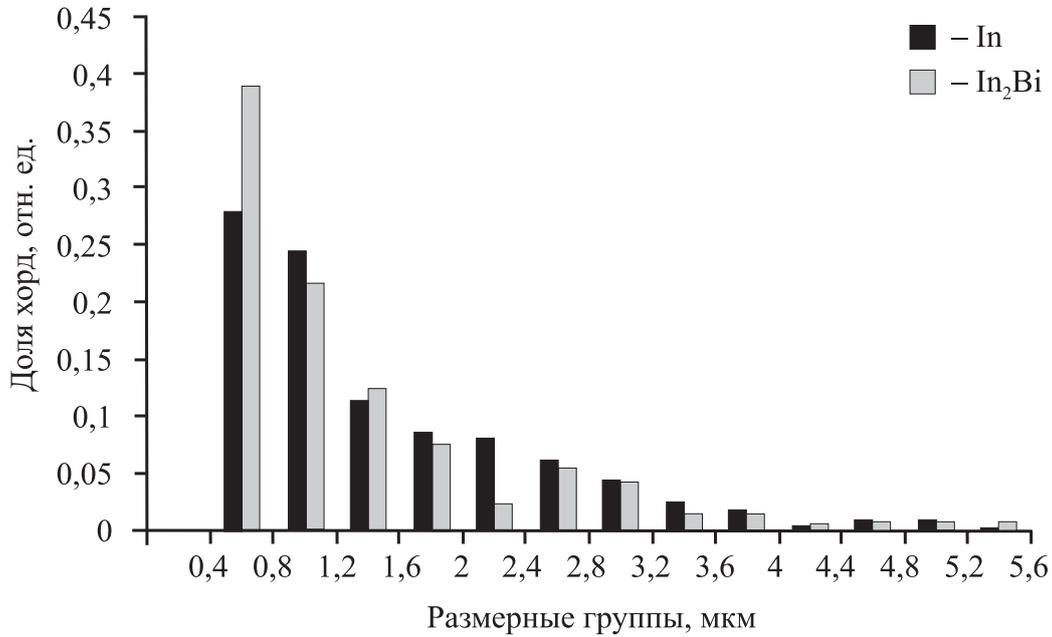


Рис. 61. Гистограмма распределения хорд случайных секущих на зернах индия и соединения In_2Bi для поверхности *A* фольги сплава *In* – 21 ат. % *Bi*

Известно, что свойства поликристаллического материала зависят от ориентации зерен. Поэтому были проведены исследования быстрозатвердевших фольг сплава *In* – 21 ат. % *Bi*, которые показали, что в них происходит образование текстур. Значения полюсных плотностей фаз *In* и In_2Bi в быстрозатвердевших фольгах сплава *In* – 21 ат. % *Bi* приведены в табл. 19.

Как видно, максимальные значения полюсных плотностей приходятся на дифракционные линии 002 и 110 индия и дифракционные линии $10\bar{1}2$ и $20\bar{2}2$ фазы In_2Bi . Таким образом, определено, что в быстрозатвердевшей фольге сплава *In* – 21 ат. % *Bi* выделения индия преимущественно ориентируются плоскостями (001) и (110) параллельно поверхности фольги. На долю данной ориентировки приходится ~80 % объема индия. Выделения соединения In_2Bi преимущественно ориентируются плоскостями ($10\bar{1}2$) и ($10\bar{1}1$) параллельно поверхности фольги. На долю данной ориентировки приходится ~58 % объема In_2Bi . Такая же текстура наблюдается в слое *B* фольги, но менее выраженная. Указанная текстура сохраняется и в процессе отжига при температуре 40 и 60 °С в течение 1 ч.

**Значения полюсных плотностей дифракционных линий для индия
и промежуточной фазы In_2Bi сплава $\text{In}-21$ ат. % Bi**

Фаза	Дифракционные линии	Сторона А			Сторона В		
		Исходный образец	Отжиг 1 ч при 40 °С	Отжиг 1 ч при 60 °С	Исходный образец	Отжиг 1 ч при 40 °С	Отжиг 1 ч при 60 °С
In	002	2,7	2,8	2,8	1,7	1,8	1,7
	110	3,6	3,6	3,3	2,2	2,2	2,2
	112	0,4	0,4	0,4	1,1	1,1	1,1
	200	0,3	0,3	0,5	0,7	0,9	0,9
	103	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	0,4
	211	0,2	0,2	0,3	0,8	0,6	0,6
	202	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,8
	213	0,3	0,2	0,1	0,5	0,4	0,3
In_2Bi	0002	1,1	0,7	0,7	0,5	0,5	0,5
	$11\bar{2}0$	0,9	0,9	1,1	1,1	1,0	1,3
	$10\bar{1}2$	1,7	2,0	2,0	1,2	1,3	1,2
	$11\bar{2}2$	0,4	0,6	0,6	1,0	1,0	0,9
	$20\bar{2}2$	1,4	1,5	1,3	1,5	1,5	1,5
	$22\bar{4}2$	0,5	0,3	0,3	0,7	0,7	0,6

Образование наблюдаемых текстур в индии связано с тем, что соответствующие кристаллографические плоскости являются наиболее плотноупакованными, что способствует преимущественному росту зерен с соответствующей ориентацией. В соединениях III и V групп Периодической таблицы Д. И. Менделеева между атомами индия и висмута образуются ковалентные связи. Ориентация ковалентных связей в соединении In_2Bi способствует росту зерен, у которых кристаллографические плоскости $(10\bar{1}2)$ и $(10\bar{1}1)$ совпадают с межфазной границей «жидкость – кристалл», т. е. располагаются перпендикулярно тепловому потоку, что ранее наблюдалось в висмуте [59] и халькогенидах полуметаллов [63, 64].

В процессе старения быстрозатвердевших фольг сплава $\text{In}-21$ ат. % Bi микроструктура изменяет свои параметры. Характер изменений микроструктуры фольг показан на рис. 62. В результате исследования было установлено, что объемная доля V обеих фаз в процессе старения фольг сплава $\text{In}-21$ ат. % Bi изменяется в пределах погрешности и для соединения In_2Bi составляет $\sim 0,67$, а для индия $\sim 0,33$ [68].

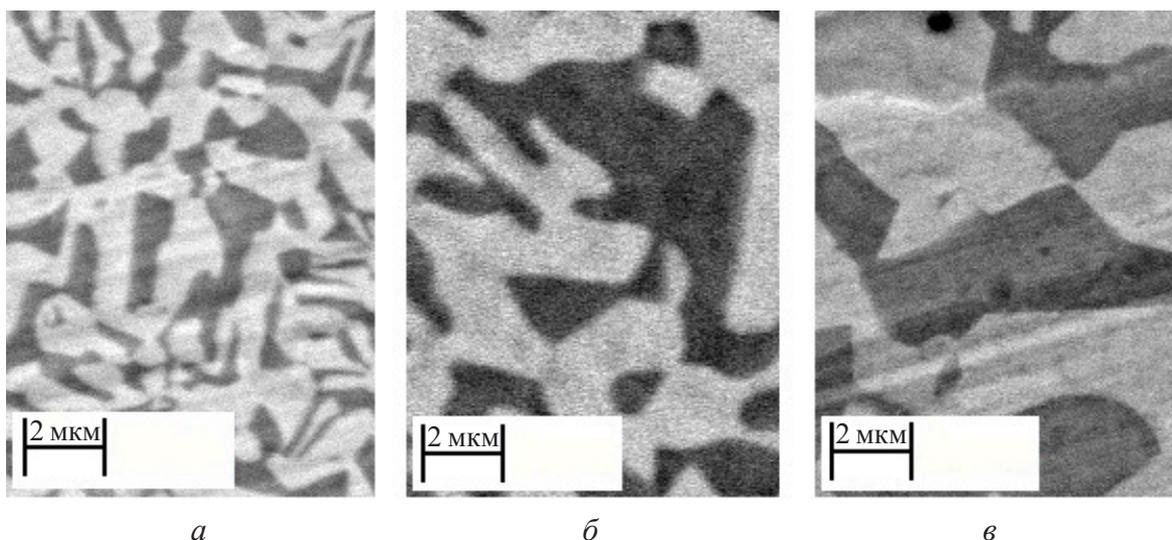


Рис. 62. Изображение микроструктуры фольг сплава In – 21 ат. % Bi при различном времени выдержки при комнатной температуре: 1,5 (а); 29 (б); 122 (в) ч

Распределение хорд случайных секущих, расположенных на сечении индия, по размерным группам приведено на рис. 63. Максимум распределения хорд случайных секущих для фазы In в фольге, для которой время старения составляет 1,5 ч, приходится на размерную группу $0 \div 0,4$ мкм. Затем при увеличении времени выдержки происходит перераспределение частиц по размерным группам и распределение становится более растянутым. В результате для фольг, для которых время выдержки составляет 29 и 122 ч, максимум распределения приходится на размерные группы $0,4 \div 0,8$ и $0,8 \div 1,2$ мкм соответственно. Аналогичное распределение хорд случайных секущих на сечениях и его изменение при старении наблюдается и для фазы In_2Bi .

Средний размер хорд случайных секущих для фольг, для которых время выдержки составляет 1,5 ч, равен $d_{\text{In}_2\text{Bi}} = 1,5$ мкм, $d_{\text{In}} = 0,6$ мкм. По истечении времени выдержки 122 ч происходит укрупнение выделений обеих фаз, в результате чего средний размер хорд случайных секущих достигает значения $d_{\text{In}_2\text{Bi}} = 3,1$ мкм, $d_{\text{In}} = 1,7$ мкм. Удельная поверхность в течение 40 ч после изготовления фольг уменьшается от значения $1,8 \text{ мкм}^{-1}$ примерно в два раза и достигает значения 0,9, а затем наступает насыщение. Зависимость среднего размера d хорд случайных секущих и удельной поверхности $S_{\text{МФГ}}$ от времени выдержки при комнатной температуре приведена на рис. 64, а и б соответственно. Наблюдаемое изменение микроструктуры можно объяснить тем, что из-за низкой температуры плавления сплава In–21 ат. % Bi в нем при комнатной температуре активно протекают диффузионные процессы, вызывающие миграцию границ зерен и фаз, и, как следствие, происходит укрупнение (огрубление) структуры.

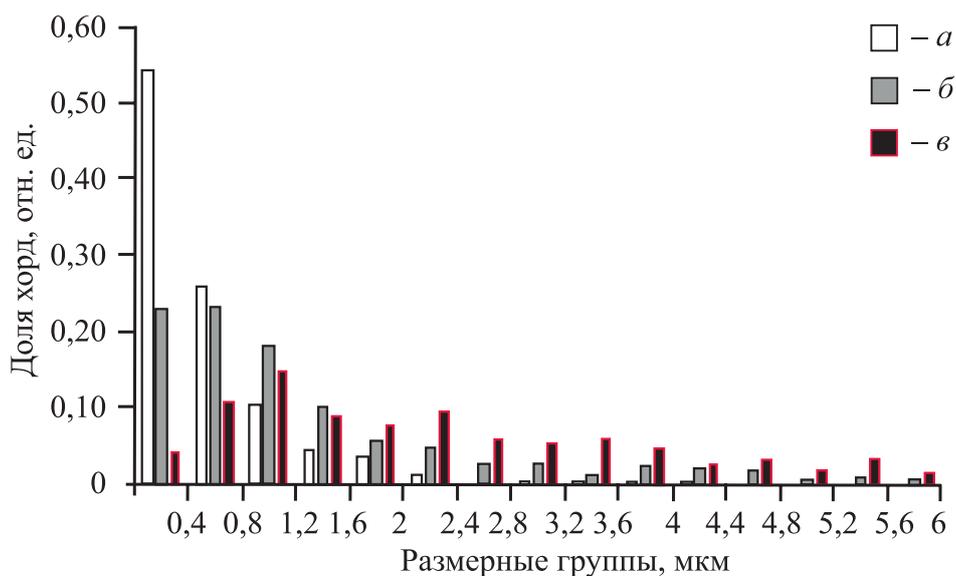


Рис. 63. Распределение хорд случайных секущих на сечениях индия фольг сплава In–21 ат. % Вi при выдержке их при комнатной температуре: 1,5 (а); 29 (б); 122 (в) ч

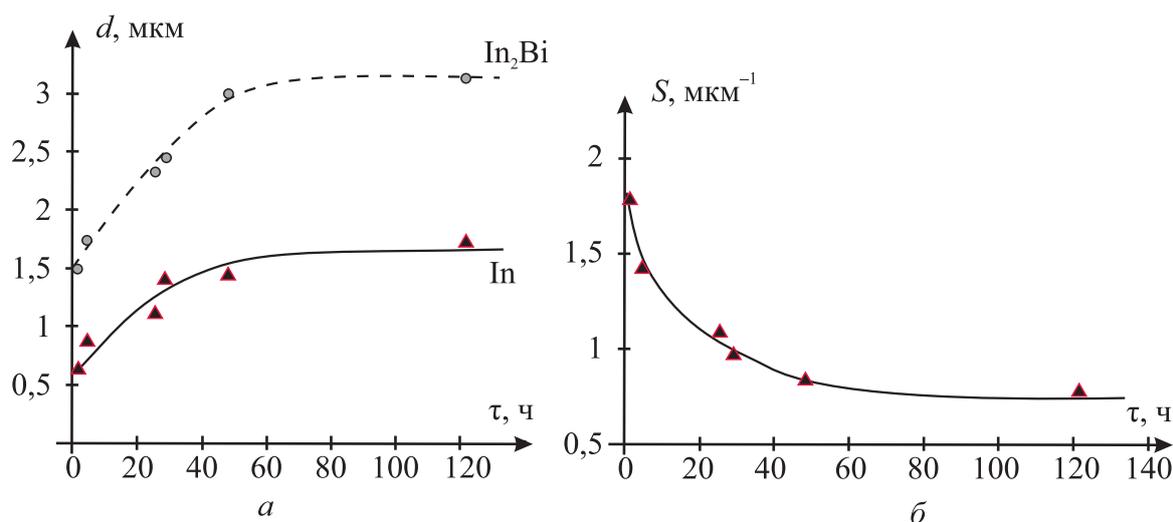


Рис. 64. Зависимость среднего размера d хорд случайных секущих (а) и удельной поверхности S (б) от времени выдержки при комнатной температуре

В процессе выдержки фольг при комнатной температуре в течение 25 сут микротвердость монотонно возрастает, а затем происходит ее насыщение (рис. 65). При этом микротвердость фольг увеличивается в два раза от значения 15 МПа и достигает значения 34 МПа. Поведение микротвердости от времени выдержки при комнатной температуре находится в корреляционной зависимости от изменения среднего размера хорд. Аналогичное изменение микротвердости наблюдалось ранее для фольг сплава In–56 ат. % Вi. Увеличение микротвердости при старении целесообразно связать с улучше-

нием структуры границ зерен и уменьшением удельной поверхности границ зерен, которые являются разупрочняющими зонами для легкоплавких металлов при комнатной температуре [55, 56, 68].

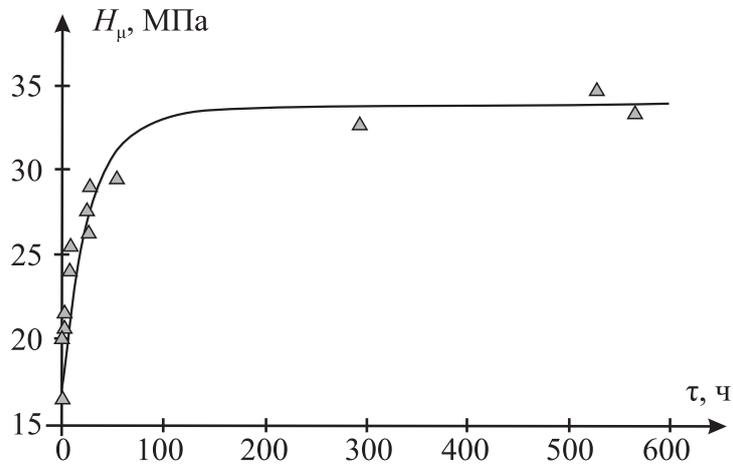


Рис. 65. Зависимость микротвердости от времени выдержки фольг сплава In – 21 ат. % Вi при комнатной температуре

Таким образом, при сверхбыстрой закалке сплава In – 21 ат. % Вi из жидкой фазы образуется переохлажденный пересыщенный жидкий раствор. В нем происходит спинодальный распад, вызывающий образование дисперсных областей с разным составом: одна часть из них обогащена индием, а другая часть имеет состав, близкий к составу промежуточной фазы In_2Vi . Из-за большого переохлаждения в указанных областях происходит образование и рост кристаллических фаз (индия и фазы In_2Vi), имеющих микроструктурную структуру и двойные текстуры (001) + (110) индия и $(10\bar{1}2) + (10\bar{1}1)$ фазы In_2Vi . Старение при комнатной температуре фольг сплава In – 21 ат. % Вi приводит к укрупнению микроструктуры, уменьшению удельной поверхности межфазных границ, сохранению текстуры и увеличению микротвердости в два раза. Полученные экспериментальные результаты подтверждают перспективность применения высокоскоростной кристаллизации из расплава для получения фольг сплава In – 21 ат. % Вi и их использования в качестве легкоплавкого припоя и чувствительных элементов противопожарных устройств.

Глава 6

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ In – Sn

6.1. Фазовый состав быстрозатвердевших фольг сплавов системы «индий – олово»

Изучение быстрозатвердевших сплавов индия, содержащих 1,0–10 ат. % Sn, выявило только дифракционные отражения твердых растворов олова в индии [62, 67, 68]. Дифракционные линии, обнаруженные при исследовании сплава In – 12 ат. % Sn, принадлежат твердому раствору олова в индии и β -фазе [67, 68]. На свободной поверхности фольги сплава In – 12 ат. % Sn наблюдаются темные равноосные выделения твердого раствора индия, расположенные в β -фазе. Размер большинства частиц твердого раствора индия составляет $\sim 0,3$ мкм, а расстояние между ними – $\sim 1,5$ мкм.

Рентгеноструктурный анализ быстрозатвердевших фольг сплавов In – (14 ... 28) ат. % выявил только дифракционные линии β -фазы. Она имеет объемную тетрагональную решетку, а ее элементарная ячейка содержит 2 атома. С увеличением концентрации олова параметры элементарной ячейки изменяются монотонно: a_β – увеличивается, c_β – уменьшается (рис. 66) [67, 68].

Отношение c_β/a_β монотонно уменьшается, а объем элементарной ячейки $V_{\text{эя}}$ увеличивается (табл. 20). При затвердевании сплавов, содержащих 75–85 ат. % Sn, образуется γ -фаза. Она имеет простую гексагональную решетку с тремя атомами в элементарной ячейке [75]. С увеличением концентрации олова происходит увеличение параметров ее кристаллической решетки a_γ и c_γ , а также объема элементарной ячейки. Отношение a_γ/c_γ не зависит от состава. В быстрозатвердевших фольгах β - и γ -фаз наблюдается однородное распределение компонентов, что установлено рентгеноспектральным микроанализом. Последнее объясняется значительным переохлаждением жидкой фазы, приводящим к бездиффузионной кристаллизации [2, 5], что имеет важное значение при изготовлении элементов электрических цепей противопожарных технических устройств. Однород-

ность распределения компонентов в однофазных сплавах имеет практическое значение при изготовлении элементов электрических цепей в противопожарных технических устройствах.

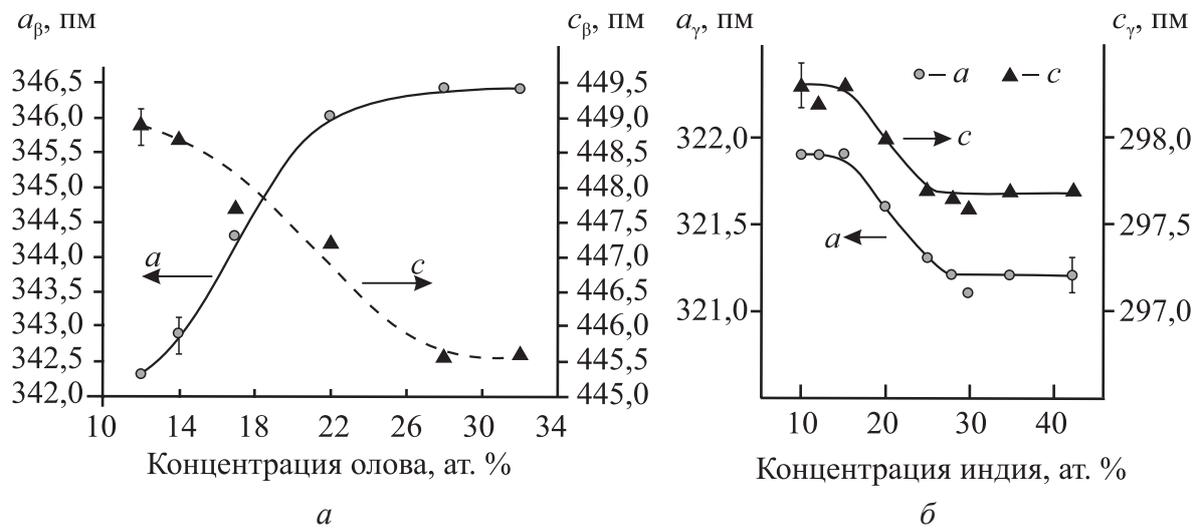


Рис. 66. Зависимость параметров кристаллических решеток β -фазы (а) и γ -фазы (б) от состава

Таблица 20

Фазовый состав, отношение параметров кристаллических решеток c/a и объем элементарных ячеек β - и γ -фаз сплавов системы «индий – олово»

Концентрация олова, ат. %	Фазовый состав	Параметры β -фазы		Параметры γ -фазы	
		c/a	$V_{\text{я}} \cdot 10^5, \text{ нм}^3$	c/a	$V_{\text{я}} \cdot 10^5, \text{ нм}^3$
12	$\alpha+\beta$	1,311	5260	—	—
14	β	1,303	5276	—	—
17	β	1,300	5307	—	—
22	β	1,292	5366	—	—
32	$\beta+\gamma$	1,289	5366	—	—
34	$\beta+\gamma$	1,289	5359	—	—
40	$\beta+\gamma$	1,289	5359	0,927	7980
47	$\beta+\gamma$	1,289	5359	0,927	7980
55	$\beta+\gamma$	—	—	0,927	7985
64	$\beta+\gamma$	—	—	0,927	7985
72	$\beta+\gamma$	—	—	0,927	7980
75	γ	—	—	0,927	7985
80	γ	—	—	0,926	8008
85	γ	—	—	0,927	8036
88	γ	—	—	0,927	8031
90	γ	—	—	0,927	8036

Быстрозатвердевшие сплавы In – (32 ... 72) ат. % Sn состоят из смеси β - и γ -фаз. Параметры их кристаллических решеток при изменении концентрации олова в сплавах не изменяются. Это свидетельствует о том, что при изменении состава сплавов концентрации компонентов в обеих фазах остаются постоянными. Доля β -фазы уменьшается, а доля γ -фазы увеличивается с ростом концентрации олова в сплавах.

Быстрозатвердевшие сплавы In – (90 ... 92) ат. % Sn состоят из γ -фазы и твердого раствора индия в олове (δ -фаза). Сплавы In – Sn, содержащие менее 8 ат. % In, являются однофазными, т. е. состоят из δ -фазы (твердого раствора индия в олове). Параметр ее кристаллической решетки монотонно уменьшается с ростом концентрации индия.

Фазовый состав быстрозатвердевших сплавов системы «индий – висмут» при комнатной температуре приведен на рис. 67. Сопоставление результатов исследования с известными равновесными диаграммами состояния системы «индий – олово» показывает, что фазовый состав быстрозатвердевших сплавов при комнатной температуре соответствует равновесной диаграмме состояния, установленной Д. С. Эвансом и А. Принсом [19, 20].

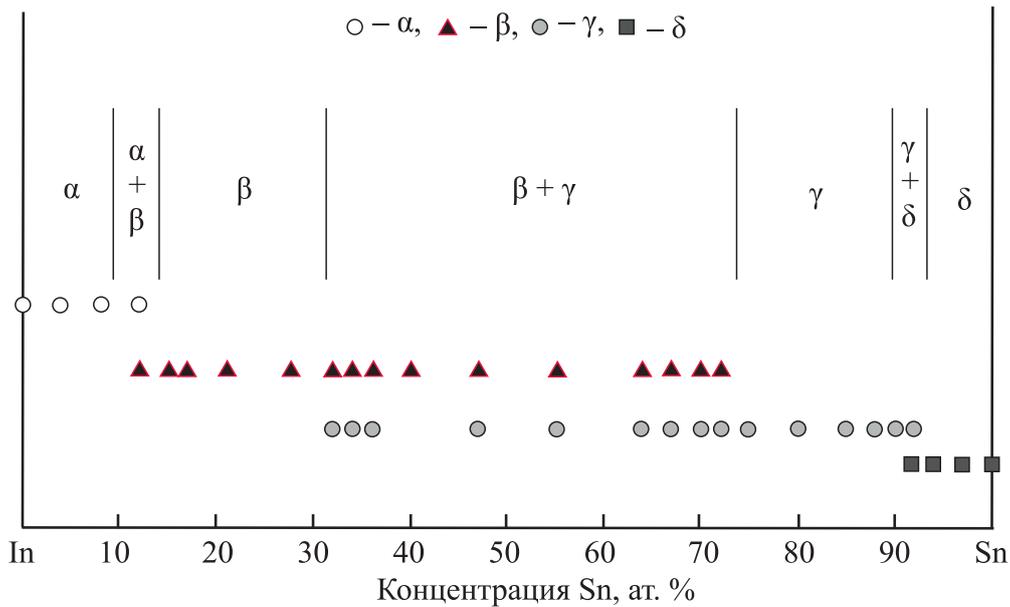


Рис. 67. Фазовый состав быстрозатвердевших сплавов системы «индий – олово» при комнатной температуре

Важное прикладное значение имеет исследование быстрозатвердевших фольг эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn, который используется в качестве легкоплавкого припоя с температурой плавления. Рентгенографические исследования показали, что быстрозатвердевшие фольги эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn являются двухфазными, о чем свидетельствует появление на дифрактограмме сплава дифракционных линий β -фазы (002, 102, 200, 201, 202, 220 и др.) и γ -фазы ($10\bar{1}1$, $11\bar{2}0$, 0002, $11\bar{2}1$, $20\bar{2}0$,

10 $\bar{1}$ 2, 20 $\bar{2}$ 1 и др.). Фотография структуры поперечного сечения быстро-затвердевшей фольги эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn представлена на рис. 68. β -фаза (In₃Sn) имеет тетрагональную решетку, и на рис. 68 данной фазе соответствует серая область. γ -фаза (InSn₄) имеет гексагональную решетку, и на рис. 68 данной фазе соответствует белая область.

Распределение интенсивностей линий $L_{\alpha 1}$ олова и индия при сканировании электронного пучка вдоль линии по поверхности, прилегающей к кристаллизатору, фольги эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn представлено на рис. 69. При рентгеноспектральных исследованиях поверхности фольг было обнаружено неоднородное распределение компонентов. Из распределения интенсивностей линий можно увидеть, что в фольге имеются области, обогащенные индием и оловом, что соответствует β - и γ -фазам [70, 71].

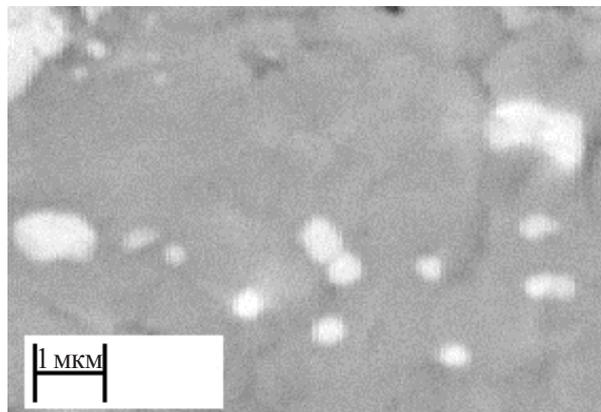


Рис. 68. Структура поперечного сечения фольги эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn

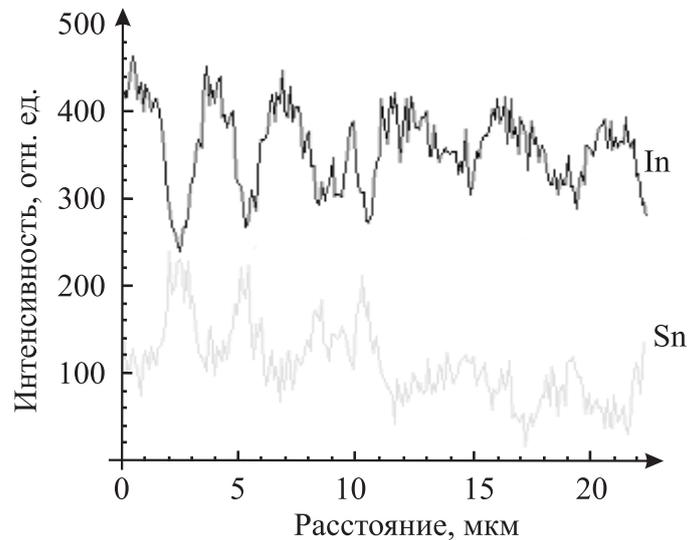


Рис. 69. Распределение интенсивностей линий компонентов при сканировании электронного пучка вдоль линии на поверхности фольги эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn

Распределение максимальных хорд случайных секущих на выделениях γ -фазы для поперечного сечения фольги эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn представлено на рис. 70.

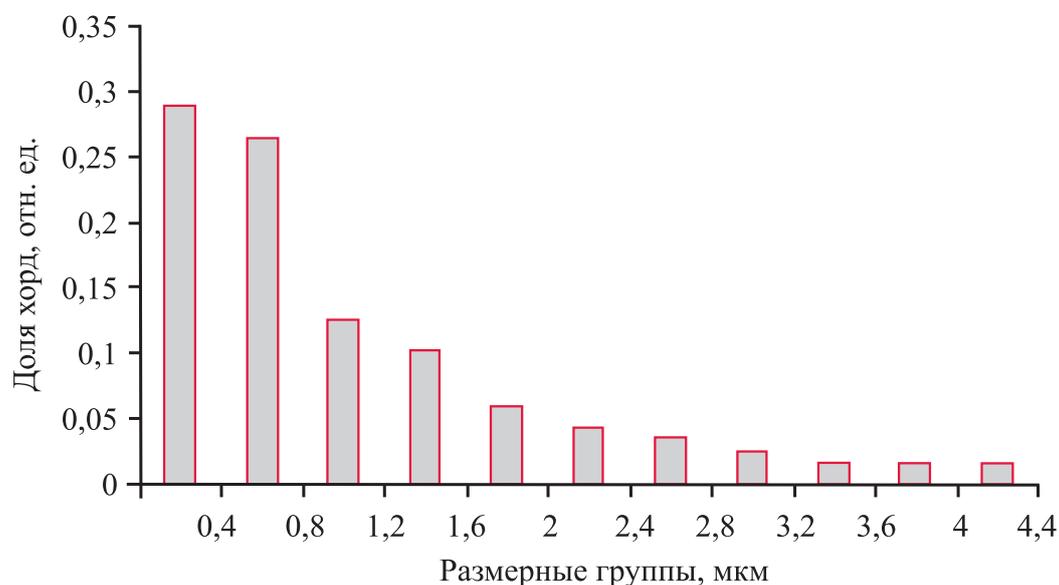


Рис. 70. Распределение максимальных хорд случайных секущих на выделениях γ -фазы для поперечного сечения фольги эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn

Максимальный размер выделений γ -фазы не превышает 4,4 мкм. Средний размер выделений составляет 1,3 мкм. В результате можно говорить о микрокристаллической структуре быстрозатвердевшей фольги.

Значения объемной доли β - и γ -фаз и удельной поверхности межфазных границ быстрозатвердевшей фольги сплава In – 47 ат. % Sn приведены в табл. 21.

Таблица 21

Параметры микроструктуры эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn

Параметры микроструктуры	Поверхность	
	A	B
V_γ	0,15	0,15
V_β	0,85	0,85
$S_{МФ}, мкм^{-1}$	0,34	0,13
$S_{ВУГ}^\beta, мкм^{-1}$	0,57	0,37
$S_{ВУГ}^\gamma, мкм^{-1}$	0,008	0,003
$S_{МУГ}^\beta, мкм^{-1}$	0,04	0,02
$S_{МУГ}^\gamma, мкм^{-1}$	0,003	0,002

На поверхности *A*, прилегающей к кристаллизатору, и на противоположной поверхности *B* объемная доля фаз для γ -фазы составляет 15 %, для β -фазы – 85 %. Удельная поверхность межфазной границы на поверхности *A* в 2,5 раза больше, чем на противоположной стороне. Это объясняется укрупнением зеренной структуры фольги в направлении теплоотвода.

Быстрозатвердевшие фольги β - и γ -фаз эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn имеют поликристаллическую структуру. На рис. 71 приведена фотография зеренной структуры на поверхности *A*, контактирующей с кристаллизатором, фольги. Зерна имеют преимущественно неравноосную форму. Исследование зеренной структуры методом дифракции отраженных электронов позволяет определить зеренные и малоугловые границы в отдельных зернах. На рис. 71 представлено изображение зеренных границ (черные жирные линии) и малоугловые границы (черные тонкие линии) для фольги сплава In – 47 ат. % Sn.

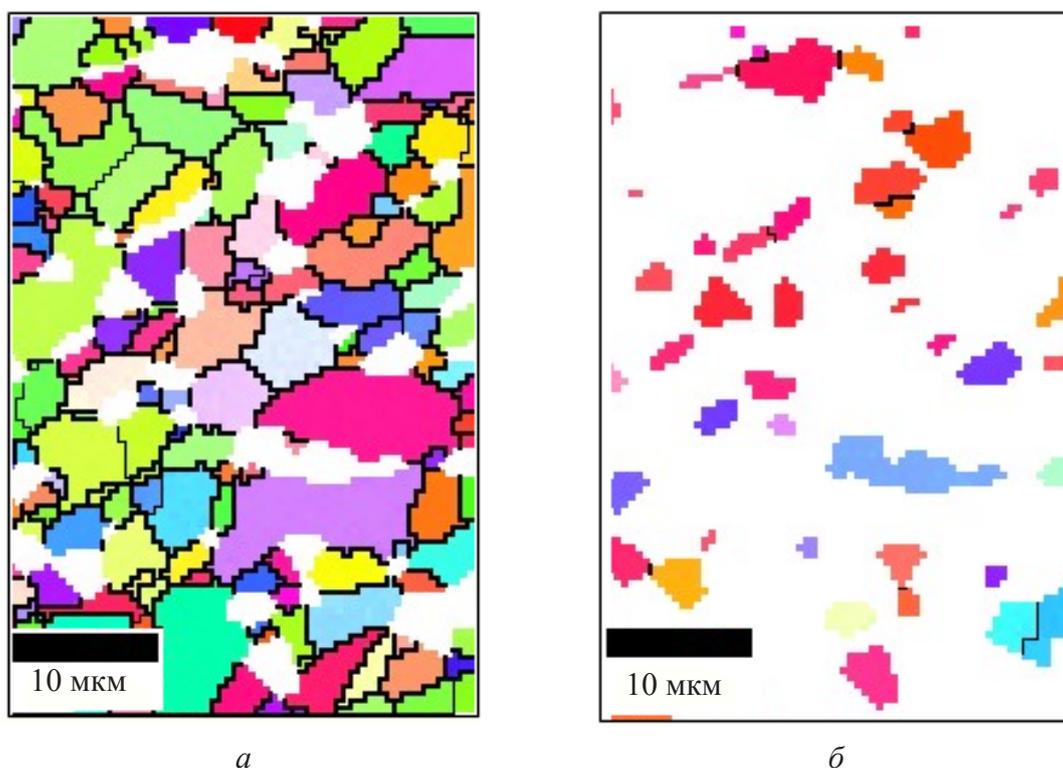


Рис. 71. Зеренная структура эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn:
 β -фаза (In_3Sn) (а); γ -фаза (InSn_4) (б)

Высокоугловые границы между соседними зернами β -фазы и соседними зернами γ -фазы имеют различные углы разориентировки (рис. 72). При этом наблюдается преимущественная разориентировка между зернами в β -фазе, которая составляет $82\text{--}85^\circ$. В γ -фазе преимущественной разориентировки между зернами не наблюдается.

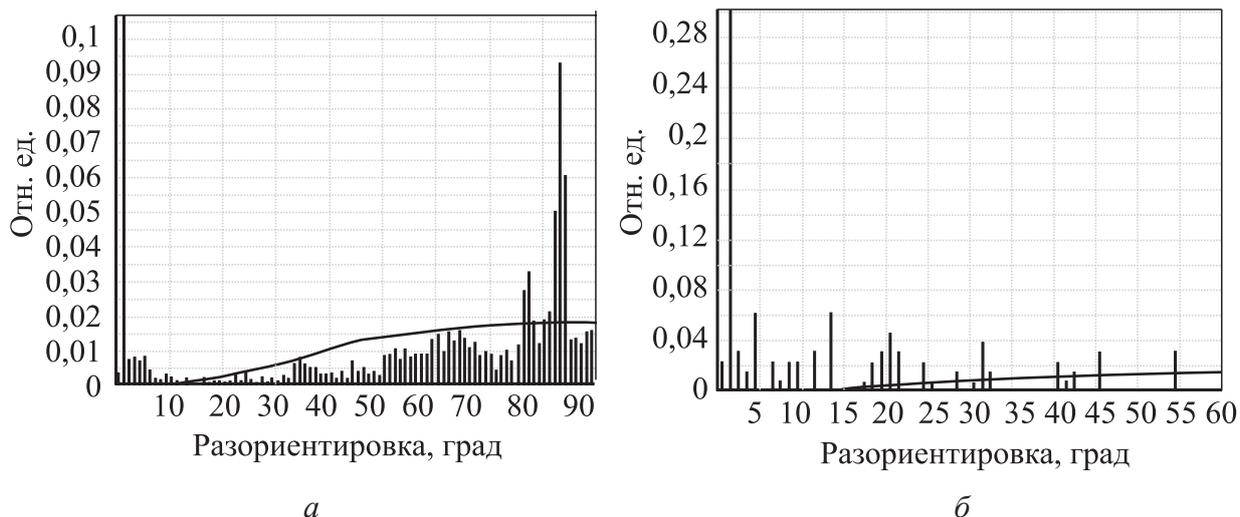


Рис. 72. Высокоугловые границы между соседними зернами эвтектического сплава InSn: β -фаза (In_3Sn) (а); γ -фаза (InSn_4) (б)

Среди факторов, определяющих свойства материалов, большое значение имеет текстура. Наличие текстуры влияет на многие структурно-чувствительные свойства материалов: прочность и твердость, анизотропию упругих, электрических и других свойств. Распределение полюсных плотностей дифракционных отражений для исходных фольг эвтектического сплава и фольг, подвергшихся изотермическому отжигу при температуре $t = 70\text{ }^\circ\text{C}$, представлено в табл. 22–23.

Таблица 22

Полюсные плотности дифракционных линий β -фазы фольг эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn

Дифракционные линии	Полюсная плотность		
	Исходный образец	Отжиг 3 ч	Отжиг 10 ч
002	0,6	0,6	0,7
102	0,0	0,0	0,0
200	1,7	1,6	1,6
201	1,0	1,0	0,9
202	1,3	1,7	1,5
220	1,4	1,2	1,4

Для γ -фазы максимальное значение полюсной плотности имеет дифракционное отражение 0002, что указывает на образование текстуры (0002). На долю данной ориентировки приходится до 30 % объема фольги. Для β -фазы формируется текстура (200), на которую приходится до 28 % объема фольги. В процессе отжига фольг наблюдается незначительное изменение текстуры для β -фазы. Текстура (0002) γ -фазы усиливается.

**Полюсные плотности дифракционных линий γ -фазы фольг
эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn**

Дифракционные линии	Полюсная плотность		
	Исходный образец	Отжиг 3 ч	Отжиг 10 ч
$10\bar{1}1$	0,9	0,6	0,7
$11\bar{2}0$	0,8	0,8	0,6
0002	2,1	2,8	2,8
$11\bar{2}1$	0,7	0,5	0,6
$20\bar{2}0$	0,7	0,6	0,8
$10\bar{1}2$	1,2	1,2	1,2
$20\bar{2}1$	0,6	0,4	0,5

Быстрозатвердевшие фольги исследуемого эвтектического сплава находятся в нестабильном состоянии. В процессе выдержки образцов при комнатной температуре в течение первых трех суток микротвердость монотонно возрастает, затем происходит стабилизация фольг (рис. 73). При этом значение микротвердости фольг увеличивается на 34 % и достигает значения $H_{\mu}=16$ МПа.

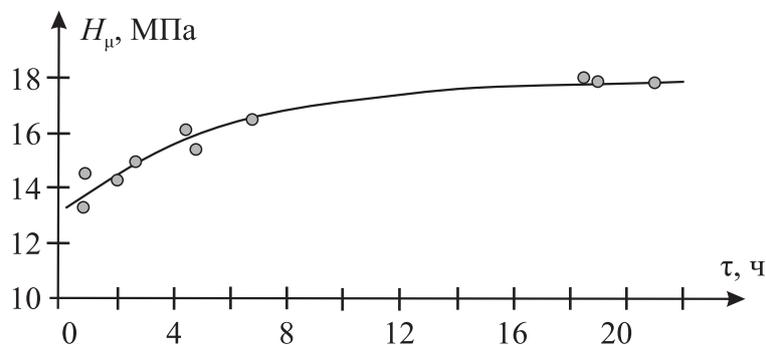


Рис. 73. Зависимость микротвердости старения сплава In – 47 ат. % Sn при комнатной температуре

Дальнейший отжиг приводит к увеличению микротвердости фольг эвтектического сплава на 20 %. Зависимость микротвердости H_{μ} от времени изотермического отжига при температуре 60 и 90 °С представлена на рис. 74. Это можно объяснить тем, что в быстрозатвердевших фольгах активно протекают процессы диффузии, которые приводят к перестройке границ зерен и фаз, а также внутризеренной структуры.

Зависимость предела прочности σ_b и относительного удлинения ψ от времени выдержки при комнатной температуре приведена на рис. 75.

С увеличением времени выдержки происходит увеличение предела прочности в $\approx 2,5$ раза и уменьшение относительного удлинения в $\approx 3,5$ раза. Такое поведение свойств обусловлено уменьшением зернограничного проскальзывания в деформацию и улучшением структуры границ зерен и фаз.

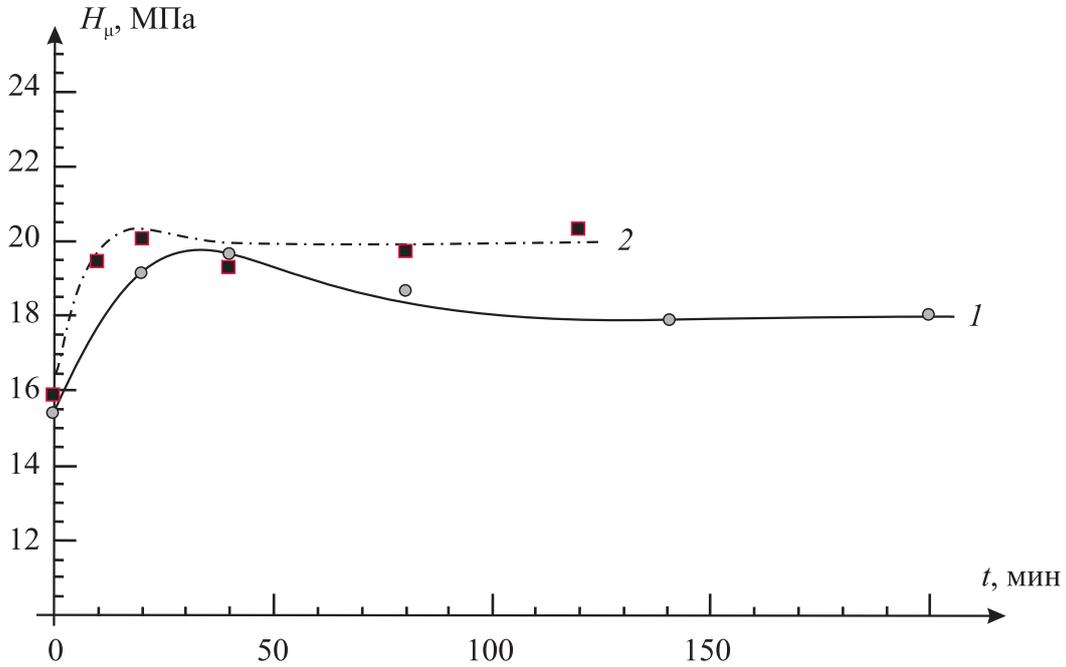


Рис. 74. Зависимость микротвердости от времени изотермического отжига эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn (1 – при 60 °С; 2 – при 90 °С)

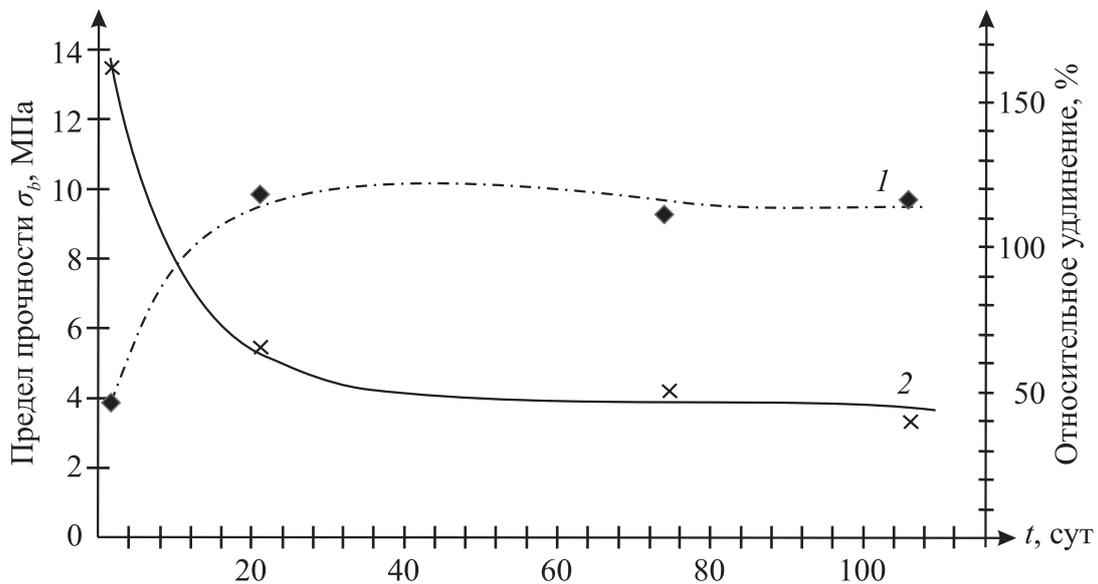


Рис. 75. Зависимость предела прочности σ_b (1) и относительного удлинения ψ (2) от времени выдержки при комнатной температуре

Таким образом, установлено, что быстрозатвердевшие фольги сплава In – 47 ат. % Sn состоят из выделений двух фаз (β -фазы и γ -фазы). Фольги имеют микрокристаллическую структуру. Максимальный размер выделений β -фазы не превышает 4,4 мкм. Средний размер выделений составляет 1,3 мкм. Наблюдается присутствие преимущественной разориентировки между зернами в β -фазе, которая составляет $82-85^\circ$. В γ -фазе преимущественной разориентировки между зернами не наблюдается. В фольгах наблюдается формирование преимущественной текстуры (0002) для γ -фазы и (200) для β -фазы, которая слабо изменяется при изотермическом отжиге. При увеличении времени выдержки фольг при комнатной температуре их микротвердость и предел прочности возрастают, а относительное удлинение уменьшается.

6.2. Структура и микротвердость быстрозатвердевшей эвтектики системы «индий – олово», легированной висмутом и сурьмой

Данная эвтектика является пластичным сплавом с невысокими прочностными характеристиками. Для упрочнения металлов используется легирование. В этой связи актуально исследование быстрозатвердевших сплавов на основе эвтектики In – 47 ат. % Sn, дополнительно легированной висмутом и сурьмой, с целью изменения их структуры и механических свойств.

Для изготовления эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn и тройных сплавов (In – 47 ат. % Sn) – x ат. % Bi и (In – 47 ат. % Sn) – x ат. % Sb (в дальнейшем сплавы обозначены (In–Sn), (In–Sn)_{100–x}Bi_x и (In–Sn)_{100–x}Sb_x соответственно) использовались компоненты, чистота которых не хуже 99,999 %. Концентрация висмута и сурьмы составляла 1, 2 и 4 ат. %.

Быстрозатвердевшие фольги эвтектического сплава (In–Sn) состоят из β -фазы (In₃Sn) и γ -фазы (InSn₄) [70, 71]. Легирование эвтектики (In–Sn) висмутом до 4 ат. % не приводит к появлению новых фаз, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями. Растровая электронная микроскопия быстрозатвердевших фольг сплавов (In–Sn)_{100–x}Bi_x выявила только выделения β - и γ -фаз. Распределение индия (1), олова (2) и висмута (3) вдоль линии сканирования по поверхности фольги сплава (In–Sn)₉₆Bi₄, полученное рентгеноспектральным микроанализом, представлено на рис. 76. Наблюдается неоднородное распределение индия и олова. Обогащенные индием темные области соответствуют β -фазе, а обогащенные оловом светлые области – γ -фазе. Атомы висмута присутствуют в обеих фазах.

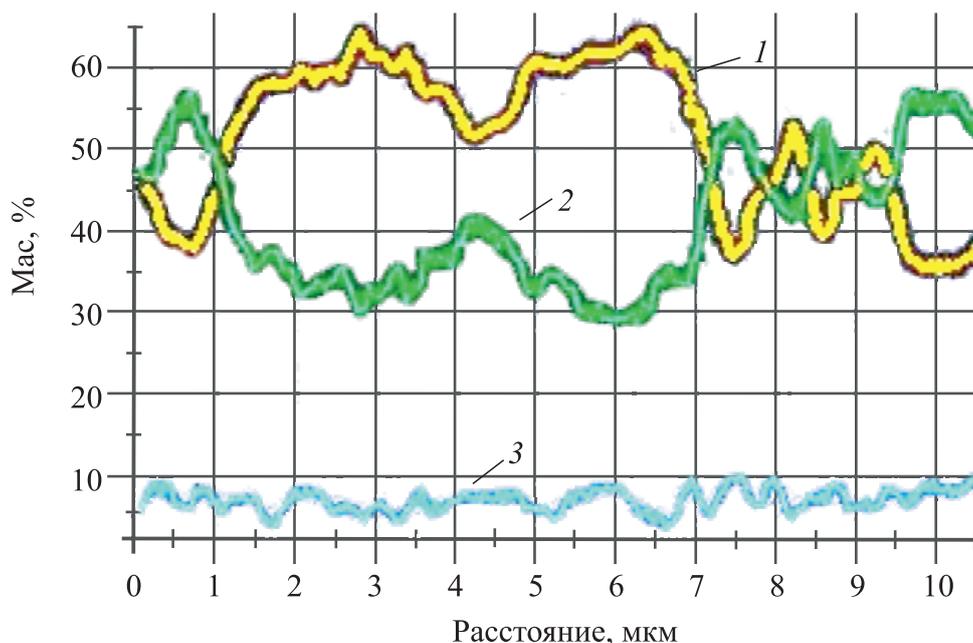


Рис. 76. Распределение индия (1), олова (2) и висмута (3) вдоль линии на поверхности фольги $(\text{In-Sn})_{96}\text{Bi}_4$

Межплоскостные расстояния d_{220} β -фазы и $d_{20\bar{2}0}$ γ -фазы монотонно возрастают с увеличением концентрации висмута (рис. 77), что вызвано различием металлических радиусов атомов висмута ($R_{\text{Bi}} = 0,182$ нм) и атомов индия ($R_{\text{In}} = 0,152$ нм) и олова ($R_{\text{Sn}} = 0,153$ нм) [73] и свидетельствует об образовании твердых растворов висмута в β - и γ -фазах.

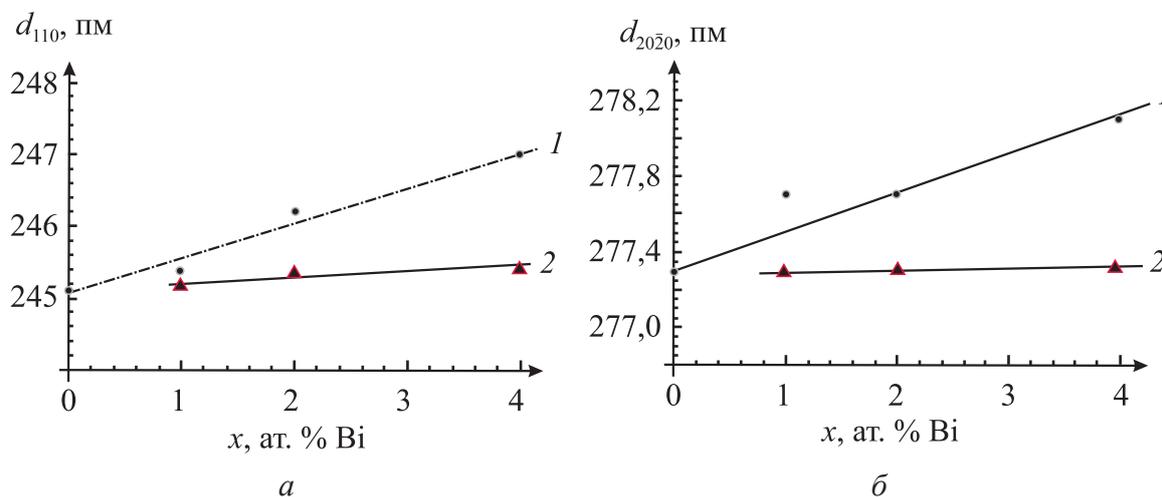


Рис. 77. Зависимость межплоскостных расстояний d_{220} β -фазы (а) и $d_{20\bar{2}0}$ γ -фазы (б) в быстрозатвердевших сплавах $(\text{In-Sn})_{100-x}\text{Bi}_x$ (1) и $(\text{In-Sn})_{100-x}\text{Sb}_x$ (2)

Рентгеноструктурные исследования быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{In-Sn})_{100-x}\text{Sb}_x$ выявили дополнительные отражения, не принадлежащие

β - и γ -фазам. Установлено [62], что они являются отражениями 111, 220, 311 антимонида индия InSb. Изображение микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава $(\text{In-Sn})_{96}\text{Sb}_4$ приведено на рис. 78. Черные выделения соответствуют выделениям InSb. Размер частиц антимонида индия находится в пределах 0,1–0,3 мкм, расстояние между ними 0,5–1 мкм. Объемная доля InSb в сплаве $(\text{In-Sn})_{96}\text{Sb}_4$ достигает 8 %, а удельная поверхность межфазной границы между частицами антимонида индия и матрицей, состоящей из β - и γ -фаз, равна 3 мкм^{-1} . Независимость межплоскостных расстояний d_{220} β -фазы и $d_{20\bar{2}0}$ γ -фазы от концентрации сурьмы в сплавах $(\text{In-Sn})_{100-x}\text{Sb}_x$ свидетельствует о незначительной ее растворимости в β - и γ -фазах.

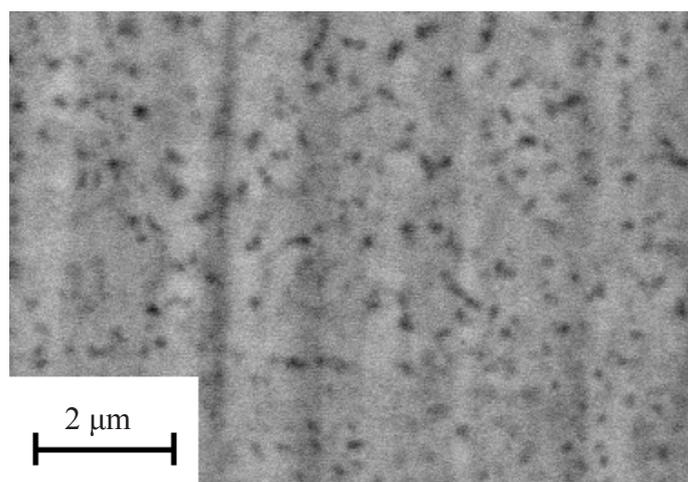


Рис. 78. Микроструктура быстрозатвердевшего сплава $(\text{In-Sn})_{96}\text{Sb}_4$

Быстрозатвердевшие фольги эвтектики, дополнительно легированной висмутом и сурьмой, имеют микрокристаллическую структуру и преимущественную ориентировку зерен. В табл. 24 и 25 приведены полюсные плотности дифракционных линий β - и γ -фаз быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{In-Sn})_{96}\text{Bi}_4$ и $(\text{In-Sn})_{96}\text{Sb}_4$.

Наибольшим значением полюсной плотности характеризуются дифракционная линия 202 β -фазы и дифракционные линии 0002 и $20\bar{2}0$ γ -фазы. Образование текстуры (101) в β -фазе наблюдалось ранее в быстрозатвердевшей фольге эвтектического сплава (In-Sn) и обусловлено наибольшим межплоскостным расстоянием d_{101} [74]. γ -фаза быстрозатвердевших фольг сплавов, содержащих висмут и сурьму, имеет двойную текстуру (0001) и $(10\bar{1}0)$. В γ -фазе базисная плоскость (0001) и пирамидальные плоскости $(10\bar{1}0)$ имеют максимальные межплоскостные расстояния, что и обуславливает формирование двойной текстуры (0001) и $(10\bar{1}0)$ [75]. Аналогичные закономерности формирования наблюдались в быстрозатвердевших сплавах алюминия, индия, цинка и свинца [43–46].

Таблица 24

**Полюсные плотности дифракционных линий β -фазы
быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{In-Sn})_{96}\text{Bi}_4$ и $(\text{In-Sn})_{96}\text{Sb}_4$**

Дифракционные линии	$(\text{In-Sn})_{96}\text{Bi}_4$	$(\text{In-Sn})_{96}\text{Sb}_4$
002	0,4	1,2
102	0,2	0,4
200	0,8	0,5
201	0,7	0,5
202	2,9	2,4
220	1,1	0,9

Таблица 25

**Полюсные плотности дифракционных линий γ -фазы
быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{In-Sn})_{96}\text{Bi}_4$ и $(\text{In-Sn})_{96}\text{Sb}_4$**

Дифракционные линии	$(\text{In-Sn})_{96}\text{Bi}_4$	$(\text{In-Sn})_{96}\text{Sb}_4$
$10\bar{1}1$	1,0	0,8
$11\bar{2}0$	0,0	0,2
0002	1,7	1,5
$11\bar{2}1$	0,8	0,4
$20\bar{2}0$	3,1	3,4
$10\bar{1}2$	0,3	0,4
$20\bar{2}1$	0,2	0,5

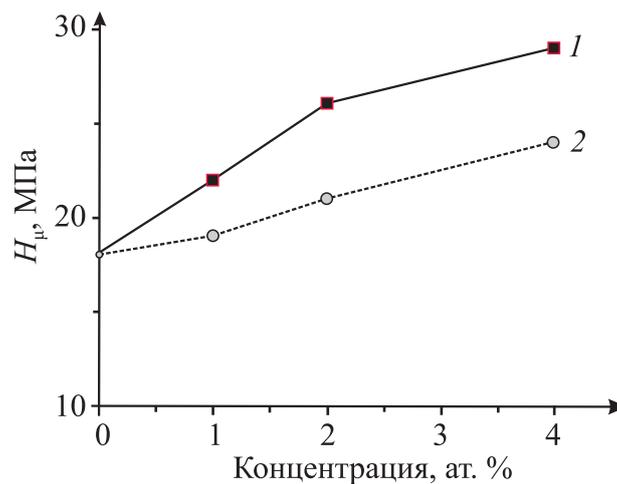


Рис. 79. Зависимость микротвердости
быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{In-Sn})_{100-x}\text{Bi}_x$ (1)
и $(\text{In-Sn})_{100-x}\text{Sb}_x$ (2) от состава

Графики зависимостей микротвердости быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{In-Sn})_{100-x}\text{Bi}_x$ и $(\text{In-Sn})_{100-x}\text{Sb}_x$ от концентрации висмута и сурьмы представлены на рис. 79. Введение в двойную эвтектику (In-Sn) до 4 ат. % висмута и сурьмы приводит к увеличению микротвердости на 30 и 60 % соответственно. Монотонное повышение микротвердости при легировании эвтектики висмутом обусловлено действием твердорастворного механизма упрочнения, а при легировании сурьмой – дисперсионным механизмом [55, 76].

Таким образом, легирование двойной эвтектики системы «индий – олово» висмутом до 4 ат. % приводит к образованию твердых растворов висмута в β - и γ -фазах. Тройные сплавы $(\text{In-Sn})_{100-x}\text{Sb}_x$ состоят из β - и γ -фаз и дисперсных частиц антимонида индия. В фольгах сплавов $(\text{In-Sn})_{100-x}\text{Bi}_x$ и $(\text{In-Sn})_{100-x}\text{Sb}_x$ образуется микрокристаллическая структура и формируется текстура (101) β -фазы и двойная текстура $(0001) + (10\bar{1}0)$ γ -фазы. Увеличение микротвердости двойной эвтектики при легировании висмутом обусловлено действием твердорастворного механизма упрочнения, а при легировании сурьмой – дисперсионным механизмом упрочнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Быстрозатвердевшие фольги легкоплавких сплавов, составы которых близки к эвтектическим, отличаются структурой и свойствами от массивных образцов того же состава, полученных при малых и средних скоростях охлаждения. Установленные закономерности формирования структуры, ее стабильности и влияния на свойства сплавов, полученных высокоскоростным затвердеванием, позволяют сделать заключение о структурно-фазовых превращениях, происходящих на различных этапах изготовления фольги.

Сверхвысокие скорости охлаждения расплавов приводят к образованию переохлажденного и пересыщенного обоими компонентами (в качестве компонентов выступают Bi, In, Sn и их соединения InBi , In_2Bi , In_3Sn , InSn_4) жидкого раствора, который испытывает спинодальный распад, связанный с возникновением огромного количества небольших концентрационных и энергетических флуктуаций. В переохлажденном пересыщенном жидком растворе создаются дисперсные области, обогащенные разными компонентами. Из-за значительного переохлаждения в этих областях происходит образование и рост кристаллических фаз, основой которых являются вышеуказанные компоненты. В результате высокоскоростного затвердевания формируется дисперсная структура фаз с микрокристаллической структурой, имеющая несовершенные межфазные и межзеренные границы. При этом преимущественно растут зерна с ориентировкой, при которой межфазная граница «кристалл – жидкость» в кристаллической фазе совпадает с наиболее плотноупакованными кристаллографическими плоскостями и перпендикулярна теплоотводу, что приводит к формированию текстуры в образующих фазах.

Комнатная температура для легкоплавких сплавов является высокой, в них активно происходят диффузионные процессы, улучшающие структуру границ и вызывающие их миграции, что приводит к укрупнению выделений фаз и зерен, уменьшению удельной поверхности межфазных и межзеренных границ, распаду пересыщенных твердых растворов.

Границы зерен в легкоплавких сплавах являются разупрочненными зонами, что приводит к появлению зернограничного проскальзывания, вызывая тем самым понижение прочностных и увеличение пластических параметров сплавов. Улучшение структуры межфазных границ и межзеренных границ, уменьшение их удельной поверхности способствует повышению микротвердости и предела прочности исследуемых сплавов по сравнению со сплавами, полученными при малых скоростях охлаждения.

Использование высокоскоростного затвердевания для получения легкоплавких сплавов имеет прикладное значение, в частности для изготовления бессвинцовых припоев, прокладок вакуумных систем, элементов электронной техники и др.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Салли, И. В. Кристаллизация при сверхвысоких скоростях охлаждения / И. В. Салли. – Киев : Навук. думка, 1972.
2. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / В. А. Васильев [и др.] ; под общ. ред. Б. С. Митина. – М. : ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 1988.
3. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Дудзимори, К. Хасимото. – М. : Metallurgia, 1986.
4. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов : сб. науч. тр. / под ред. Г. Германа ; пер. с англ. Е. А. Жуковского, В. В. Федорова. – М. : Metallurgia, 1986.
5. Мирошниченко, И. С. Закалка из жидкого состояния / И. С. Мирошниченко. – М. : Metallurgia, 1982.
6. Lavernia, E. I. Rapid solidification processing with specific application processing to aluminium alloys / E. I. Lavernia, I. D. Ayers, T. S. Srivatsan // Intern. Mater. Rev. – 1992. – Vol. 37, № 1. – P. 1–44.
7. Структура и свойства быстрозатвердевших сплавов Pb – Bi / Е. М. Савицкий [и др.] // Металлы. – 1982. – № 3. – С. 93–98.
8. Florio, A. Solidification of the Non-Dendrite Forming Pb – 16 wt. % Sn Alloy During Spray Forming / A. Florio, C. Bolfauini, C. S. Kiminami // Material Science Forum. – 2003. – Vol. 416–418. – P. 401–406.
9. Kamal, M. Rapid solidification effect in Pb – Sb eutectic alloys / M. Kamal, S. R. Mostafa // J. Mater. Sci. and Techol. – 2003. – Vol. 11, № 4. – P. 55–70.
10. Weiss, F. Structure and Properties of Rapidly Quenched Microcrystalline Alloys with Immiscible Elements. The Case of Supper conducting Pb – Bi – Ge / F. Weiss, B. Obst, A. R. Yavary // Materials Science and Engineering. – 1988. – № 98. – P. 347–350.
11. Пашков, И. Н. Разработка процессов получения и применения сплавов припоев в дисперсионном состоянии с микроскопической или аморфной структурой / И. Н. Пашков, М. В. Пикунов, А. И. Пашков // Металлург. – 2010. – № 6. – С. 43–45.
12. Klement jun., W. Non-crystalline Structure in Solidified Gold – Silicon Alloys / W. Klement jun., R. H. Willens, Pol Duwez // Nature. – 1960. – Vol. 187, № 4740. – P. 869–870.
13. Набережных, В. П. К теории охлаждения тонкой пленки на массивной подложке / В. П. Набережных, Б. И. Селяков, Э. П. Фельдман // ИФЖ. – 1984. – Т. 47, № 4. – С. 677.
14. Шестаков, А. Д. Кристаллизация жидкого слоя в условиях интенсивного теплоотвода / А. Д. Шестаков // Металлы. – 1989. – № 4. – С. 80–86.
15. Ruhl, R. C. Cooling rates in splat cooling / R. C. Rahl // Mater. Sci. Eng. – 1967. – Vol. 1, № 2. – P. 313–318.

16. Шепелевич, В. Г. Модифицирование структуры и свойств полуметаллов и их сплавов сверхбыстрой закалкой из расплава : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / В. Г. Шепелевич. – Минск, 1992.
17. Ефимов, Ю. В. О скорости охлаждения расплава при закалке из жидкого состояния / Ю. В. Ефимов, В. Н. Дмитриев, Л. А. Рябцев // Расплавы. – 1987. – Т. 1, вып. 3. – С. 73–76.
18. Cantor, B. Microstructure development during rapid solidification / B. Cantor // Science of Metastable and Nanocrystalline alloys Structure Properties and Modeling: Proceedings of the 22nd Rise Inter Symposium on Materials Sciencet, Denmark, 3–7 Sept. 2001 / Rise National Laboratory ; ed. A. R. Dinesth [et al.]. – Roskilde, Denmark, 2001. – P. 483–493.
19. Хансен, М. Структуры двойных сплавов : справочник : в 2 ч / М. Хансен, К. Андерко. – М. : ГНТИЛЧЦМ, 1962. – Ч. 1. – 1962.
20. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 2001. – Т. 1. – 1997.
21. Днестровский, Н. З. Краткий справочник по обработке цветных металлов и сплавов / Н. З. Днестровский, С. Н. Помярянцев. – М. : ГНТИЛЧЦМ, 1961.
22. Шепелевич, В. Г. Взаимосвязь структуры и физических свойств сплавов висмут – сурьма / В. Г. Шепелевич, Э. Е. Гречанников. – Мозырь : УО МГПУ, 2007.
23. Понятовский, Е. Г. Фазовые превращения сплава 50 ат. % Bi – 50 ат. % Sn при всесторонних давлениях / Е. Г. Понятовский // ФММ. – 1963. – Т. 16, вып. 4. – С. 622–624.
24. Шепелевич, В. Г. Структура и свойства быстрозатвердевшей фольги сплава Sn – 58 мас. % Bi / В. Г. Шепелевич, О. В. Гусакова, Л. П. Щербаченко // Неорган. материалы. – 2013. – Т. 49, № 7. – С. 709–713.
25. Таран, Ю. М. Структура эвтектических сплавов / Ю. М. Таран, В. Н. Мазур. – М. : Metallurgia, 1978.
26. Шепелевич, В. Г. Микроструктура быстрозатвердевшей фольги сплава Sn – 30 мас. % Bi / В. Г. Шепелевич, Л. П. Щербаченко // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2012. – № 3. – С. 30–32.
27. Щербаченко, Л. П. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов системы Sn – Bi / Л. П. Щербаченко, В. Г. Шепелевич, А. И. Пинчук // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка : материалы междунар. симпозиума, проводимого в рамках 13-й междунар. выставки «Порошковая металлургия» – 2011, Минск, 22–25 марта 2011 г. : в 2 ч. / Ин-т порошковой металлургии ГНПО ПМ НАН Беларуси. – Минск, 2011. Ч. 1. С. 378–383.
28. Шепелевич, В. Г. Распад пересыщенных твердых растворов тонких фольг сплавов системы Sn – Bi / В. Г. Шепелевич, О. В. Гусакова // ФММ. – 2009. – Т. 108, № 3. – С. 306–312.
29. Глазов, В. М. Химическая термодинамик и фазовые равновесия / В. М. Глазов, Л. М. Павлова. – М. : Metallurgia, 1988.
30. Merkle, T. The Cahn-Larche system: A model for spinodal decomposition in eutectic solder. Modelling, analysis and simulation / T. Merkle. – Stuttgart : Universität, 2005.
31. Gusakova, O. Effect of melt cooling rate on microstructure of Sn – Bi and Sn – Pb eutectic alloys / O. Gusakova, V. Shepelevich, L. Scherbochenko // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 856. – P. 236–240.

32. Шепелевич, В. Г. Структура и микротвердость быстрозатвердевших фольг сплава $\text{Bi} - 50 \text{ ат. \% Sn}$ / В. Г. Шепелевич, О. В. Гусакова, Л. П. Щербаченко // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2012. – Т. 17, № 4. – С. 35–38.
33. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М. : *Металлургия*, 1977.
34. Шепелевич, В. Г. Фазовый состав и зеренная структура быстрозатвердевших сплавов системы олово – кадмий / В. Г. Шепелевич // *Вестн. БГУ. Сер. 1*. – 2013. – № 2. – С. 24–27.
35. Шепелевич, В. Г. Структура, свойства и стабильность быстрозатвердевшей эвтектики $\text{Bi} - 40 \text{ мас. \% Cd}$ / В. Г. Шепелевич // *Материаловедение*. – 2013. – № 10. – С. 26–30.
36. Гусакова, О. В. Структура и микротвердость быстрозатвердевшей фольги сплавов системы олово – свинец / О. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич // *Вестн. БГУ. Сер. 1*. – 2008. – № 3. – С. 111–113.
37. Гусакова, О. В. Структура и механические свойства быстрозатвердевших фольг сплавов $\text{Sn} - \text{Cd}$ / О. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2006. – № 12. – С. 98–102.
38. Шепелевич, В. Г. Микроструктура быстрозатвердевшей фольги сплава $\text{Sn} - 30 \text{ мас. \% Bi}$ / В. Г. Шепелевич, Л. П. Щербаченко // *Вестн. БГУ. Сер. 1*. – 2012. – № 3. – С. 30–32.
39. Gusakova, O. Effect of melt cooling rate on microstructure of $\text{Sn} - \text{Bi}$ and $\text{Sn} - \text{Pb}$ eutectic alloys / O. Gusakova, V. Shepelevich, L. Scherbochenko // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 856. – P. 236–240.
40. Шепелевич, В. Г. Текстура быстрозакаленных фольг висмута, сурьмы и их сплавов / В. Г. Шепелевич // *Кристаллография*. – 1991. – Т. 36, № 1. – С. 238–239.
41. Гусакова, О. В. Зеренная структура и текстура быстрозатвердевших фольг олова, полученных при различных режимах сверхбыстрого охлаждения / О. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 54–57.
42. Цинглер, Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов в механике сплошной среды / Г. Цинглер. – 2006. – М. : *Мир*, 1966.
43. Шахрай, О. Н. Текстура быстрозатвердевших фольг свинца и его сплавов / О. Н. Шахрай, В. Г. Шепелевич // *Вес. НАН Беларусі. Сер. фізіка-тэхн. навук*. – 2006. – № 4. – С. 67–72.
44. Shepelevich, V. G. Texture of rapidly solidified foils of aluminum and its alloys / V. G. Shepelevich [et al.] // *J. of Alloys and Compounds*. – 2005. – Vol. 403. – P. 1521–1523.
45. Шепелевич, В. Г. Структура и микротвердость быстрозатвердевших фольг бинарных сплавов индия / В. Г. Шепелевич, Ван Цзинцзе // *ФММ*. – 2011. – Т. 111, № 2. – С. 213–217.
46. Лозенко, В. В. Быстрозатвердевшие фольги бинарных сплавов цинка с кадмием, алюминием, оловом и индием / В. В. Лозенко, В. Г. Шепелевич // *ФХОМ*. – 2006. – № 4. – С. 67–72.
47. Li, D. Y. A Possible Role for Surface Packing Density in the Formation of (111) Texture in Solidified FCC Metals / D. Y. Li, J. A. Szpunar // *J. Mater. Sci. Letters*. – 1994. – Vol. 13. – P. 1521–1523.
48. Шепелевич, В. Г. Распад пересыщенного твердого раствора в тонких фольгах сплавов системы $\text{Sn} - \text{Bi}$ / В. Г. Шепелевич, О. В. Гусакова // *ФММ*. – 2009. – Т. 108, № 3. – С. 306–312.

49. Гусакова, О. В. Структура и свойства быстрозатвердевших сплавов Sn – Bi / О. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич // Изв. РАН. Сер. физическая. – 2008. – Т. 72, № 11. – С. 1588–1590.
50. Лозенко, В. В. Быстрозатвердевшие фольги бинарных сплавов цинка с кадмием, оловом и индием / В. В. Лозенко, В. Г. Шепелевич // ФХОМ. – 2006. – № 4. – С. 67–72.
51. Лозенко, В. В. Зеренная и субзеренная структура быстрозатвердевших фольг цинка и сплавов на его основе / В. В. Лозенко, В. Г. Шепелевич // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 1–5.
52. Крупин, Ю. А. Рентгеновские исследования тонкой структуры сверхпластичного эвтектического сплава Pb – Sn / Ю. А. Крупин, С. В. Стариков, Н. Г. Чурсин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 1. – С. 72–73.
53. Белая, О. Н. Структура и микротвердость фольг сплавов свинца, полученных высокоскоростным затвердеванием : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / О. Н. Белая. – Минск, 2008.
54. Уманский, Я. С. Рентгенография металлов / Я. С. Уманский. – М. : Металлургия, 1967.
55. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М. : Мир, 1972.
56. Грабский, М. В. Структурная сверхпластичность металлов / М. В. Грабский. – М. : Металлургия, 1975.
57. Гусакова, О. В. Микроструктура быстрозатвердевших сплавов Bi – Sn – Ag / О. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич, С. В. Гусакова // Материалы 9-й Междунар. науч.-техн. конф. «Приборостроение» – 2016 (23–25 нояб.). – Минск, БНТУ, 2016. – С. 304–305.
58. Баум, Б. А. Металлические жидкости / Б. А. Баум. – М. : Наука, 1979.
59. Шепелевич, В. Г. Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы / В. Г. Шепелевич. – Минск : БГУ, 2016.
60. Шепелевич, В. Г. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов алюминия, содержащих 6,0–15 ат. % Zn / В. Г. Шепелевич, Е. С. Гутько, И. И. Ташлыкова-Бушкевич // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 4. – С. 69–74.
61. Гусакова, О. В. Неоднородность микроструктуры фольг сплавов системы Sn – Bi, полученных при сверхбыстрой кристаллизации из расплава / О. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич // Материаловедение. – 2010. – № 7. – С. 29–34.
62. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М. : ГИФМЛ, 1961.
63. Microstructural characterization ultrarapid quenched bismuth and antimony tellurides alloys / E. Koukharenko [et al.] // J. of Crystal Growth. – 2001. – Vol. 222, № 4. – P. 773–778.
64. Microstructural study of Bi₂Te₃ material obtained by ultrarapid quenched process route / E. Koukharenko [et al.] // J. of Crystal Growth. – 2000. – Vol. 209, № 4. – P. 773–778.
65. Кайбышев, О. А. Границы зерен и свойства металлов / О. А. Кайбышев, Р. З. Валиев. – М. : Металлургия, 1973.
66. Шепелевич, В. Г. Микроструктура и микротвердость фольг быстрозатвердевшего эвтектического сплава In – 56 ат. % Bi / В. Г. Шепелевич, Л. П. Щербаченко // ФХОМ. – 2014. – № 4. – С. 52–57.
67. Шепелевич, В. Г. Микроструктура быстрозатвердевшего эвтектического сплава In – 21 ат. % Bi / В. Г. Шепелевич, Л. П. Щербаченко // ФХОМ. – 2016. – № 1. – С. 82–87.

68. *Шепелевич, В. Г.* Микроструктура быстрозатвердевших фольг сплава In – 21 ат. % Bi при старении / В. Г. Шепелевич, Л. П. Щербаченко // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2016. – № 2. – С. 17–20.
69. *Kubiak, R.* Crystallization, decomposition and superconductivity of β -In₃Sn / R. Kubiak // J. of the Less Common Metals. – 1979. – Vol. 65, № 2. – P. 283–287.
70. *Шепелевич, В. Г.* Структура и микротвердость быстрозатвердевших фольг сплавов системы In – Sn / В. Г. Шепелевич, Ван Цзинцзе // Неорган. материалы. – Т. 48, № 6. – 2012. – С. 669–677.
71. *Шепелевич, В. Г.* Фазовый состав, микроструктура и микротвердость быстрозатвердевших сплавов системы индий – олово / В. Г. Шепелевич, Ван Цзинцзе, Л. П. Щербаченко // Новости науки и технологий. – 2016. – № 4. – С. 48–53.
72. *Смитлз, К. Дж.* Металлы / К. Дж. Смитлз. – М. : Metallurgia, 1980.
73. *Ормонт, Б. Ф.* Введение в химию и кристаллохимию полупроводников. – М. : Высш. шк., 1968.
74. *Ван Цзинцзе.* Структура быстрозатвердевшей β -фазы системы Sn – In / Ван Цзинцзе, В. Г. Шепелевич // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2010. – № 3. – С. 27–29.
75. *Ван Цзинцзе.* Структура и микротвердость быстрозатвердевшей фольги γ -фазы системы Sn – In / Ван Цзинцзе, В. Г. Шепелевич // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2011. – № 1. – С. 22–24.
76. *Гольдштейн, М. И.* Металлофизика высокопрочных сплавов / М. И. Гольдштейн, В. С. Литвин, Б. М. Бронфин. – М. : Metallurgia, 1986.

Научное издание

Шепелевич Василий Григорьевич

**Высокоскоростное затвердевание
двойных эвтектик висмута,
олова и индия**

Ответственный за выпуск *Е. А. Логвинович*

Дизайн обложки *В. Н. Васина*

Компьютерная верстка *В. Н. Васиной*

Корректор *Е. В. Демидова*

Электронный ресурс 10,5 Мб

Белорусский государственный университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/270 от 03.04.2014.

Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.